

VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA

Hornicko-Geologická fakulta

Institut environmentálního inženýrství

Výzkum povrchových vlastností flotačních hlušin z úpravy
černého uhlí

Diplomová práce

Autor:

Bc. Radim Lukáš, DiS.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Jan Thomas, Ph.D.

Ostrava 2013

AUTORSKÉ PROHLÁŠENÍ

Celou diplomovou práci včetně příloh, jsem vypracoval sám samostatně a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

Byl jsem seznámen s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména paragraf § 35 – využití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a využití díla školního a § 60 – využití díla školního.

Beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB – TUO) má právo nevýdělečně, ke své vnitřní potřebě, bakalářskou práci užít (§ 35 odst.3).

Souhlasím s tím, že jeden výtisk diplomové práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB – TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk diplomové práce bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci, obsažené v Záznamu o závěrečné práci, umístěné v příloze mé diplomové práce, budou zveřejněny v informačním systému VŠB – TUO.

Souhlasím s tím, že diplomová práce je licencována pod Creative Commons Attribution – Noncommercial - ShareAlike 3.0 Unported licencí. Pro zobrazení kopie této licence, je možno navštívit <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/>

Bylo sjednáno, že s VŠB – TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst.4 autorského zákona.

Bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB – TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB – TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).

V Ostravě dne 30.4.2013

.....

Bc. Radim Lukáš, DiS.

Anotace

Předložená diplomová práce se zabývá tématem „*Výzkumu separace flotačních hlušín v procesu úpravy černého uhlí*“. Je rozdělena na dvě základní části a to teoretickou a praktickou. V teoretické části je základní shrnutí poznatků zahušťování suspenzí. Tyto poznatky lze rozdělit na oblast selektivní flokulace, oblast stabilizace koloidních částic a oblast flokulačních činidel. Další část teoretické práce se zabývá materiálovým popisem flotačních kalů z úpravny uhlí. Praktická nebo též experimentální část práce je věnována experimentálnímu ověření jednotlivých flokulačních činidel při zpracování uhelných kalů a jejich následnému vyhodnocení.

Klíčová slova: zahušťování suspenzí, selektivní flokulace, flokulační činidlo, flotační hlušina

Summary

This thesis deals with theme „*Research on separation of flotation tailings in coal treatment process*“. This thesis is divided on the two basic parts and so theoretical and practical. In the theoretical part is basic resume knowledge thickening suspensions. We can divided this knowledge on the section of selective flocculation, section of stabilization of colloid particles and section of flocculation agents. The other part of theoreticals work deals of material description of flotation tailings from coal preparation plant. Practicles part is devoted to experimental verification of individual flatation agents and their evaluation.

Keywords: thickening suspensions, selective flocculation, flocculation agents, flotation tailings

MÍSTOPŘÍSEŽNÉ PROHLÁŠENÍ

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracoval samostatně, a uvedl jsem všechny podklady a literaturu.

V Ostravě dne 30.4.2013

.....

Bc. Radim Lukáš, DiS.

Obsah:

1. ÚVOD.....	7
2. STUDIUM SUSPENZÍ, PRINCIP FLOKULACE, FLOKULANTY	8
2.1. SELEKTIVNÍ FLOKULACE.....	8
2.1.1. Historie selektivní flokulace	8
2.1.2. Princip selektivní flokulace.....	9
2.1.3. Sedimentace	11
2.2. FLOKULAČNÍ ČINIDLA.....	13
2.2.1. Dělení flokulačních činidel.....	14
2.2.2. Jednotlivé druhy elektrolytických flokulačních činidel	16
3. CHARAKTERIZACE STABILITY KOLOIDNÍCH SUSPENZÍ	20
4. MATERIÁLOVÝ POPIS FLOTAČNÍCH KALŮ Z ÚPRAVY UHLÍ.....	24
4.1. OBECNÝ POPIS HLUŠINY A FLOTAČNÍ HLUŠINY	24
4.2. ODBĚR VZORKŮ A STANOVENÍ SUŠINY	25
4.3. ANALÝZA VODY	27
4.3.1. Metody stanovení při analýze vody.....	27
5. EXPERIMENTÁLNÍ OVĚŘENÍ FLOKULAČNÍCH ČINIDEL PŘI ZPRACOVÁNÍ UHELNÝCH KALŮ	30
5.1. FLOKOR 1,2A.....	31
5.1.1. Stanovení optimální dávky	32
5.1.2. Ověření optimální dávky	35
5.2. SÍRAN HLINITÝ – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	38
5.2.1. Stanovení optimální dávky	39
5.3. CHLORID HLINITÝ – $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	41
5.3.1. Stanovení optimální dávky	42
5.4. PAX 18	43
5.4.1. Stanovení optimální dávky	44
5.4.2. Měření viskozity.....	46
5.5. PRAESTOL	47

5.5.1. Stanovení optimální dávky a měření viskozity.....	48
5.6. OVĚŘENÍ OPTIMÁLNÍ DÁVKY PŘI ZMĚNĚ REAKČNÍ DOBY	51
6. VYHODNOCENÍ ZÍSKANÝCH DAT	53
6. ZÁVĚR.....	56
SEZNAM LITERATURY.....	58
SEZNAM OBRÁZKŮ	61
SEZNAM TABULEK.....	61

1. Úvod

Těžba uhlí se začala rozvíjet už za starověkých civilizací. Avšak její největší rozmach se datuje od 18. století např. v Německu, Polsku a samozřejmě také v našich končinách. Ruku v ruce s ní nastává velká průmyslová revoluce ve většině evropsky vyspělých států. To mělo za následek postupné zvyšování odpadů vznikajících při různých technologicko-průmyslových procesech. I když největší “boom” těžby uhlí máme zřejmě za sebou, stále je množství takto vytěžené suroviny ohromující. Jelikož se jedná o suroviny, která se nachází v zemi, bude v menší či větší míře obsahovat různé příměsy a zbytky hlíny. To nás nutí takovou surovinu upravit tak, abychom se zbavily co největšího množství těchto nežádoucích doplňků.

Jedním z těchto upravovacích procesů je “praní uhlí”. Proces je to velmi účinný. Důležité je zmínit také to, že taková „prací voda“, která se při procesu používá je velmi znečištěna. Ano, povětšinou se jedná o velké, dobře a rychle sedimentující částice, které jsou odstraněny v usazovacích nádržích. Zbývá však nezanedbatelné množství částic, které jsou tak malé, že na ně gravitační síly nepůsobí nebo jsou dokonce ve vodném prostředí „prací vody“ rozpuštěny. V tomto momentě přichází na řadu proces při kterém se částice mikro rozměrů shlukují do větších shluků. Tomuto procesu se říká flokulace a aby mohl tento proces započít, je potřeba do systému přidat nějakou podpůrnou látku – flokulační činidlo.

A právě zde přichází možnost využití poznatků mé diplomové práce. Kdy ve své praktické části se věnuji laboratornímu, teoretickému testování různých druhů flokulačních činidel. Rozdílná flokulační činidla mají různou účinnost shlukování pro jednotlivé částčky. Já ve své diplomové práci popisuji jak jednotlivé částčky reagovaly s flokulačními činidly.

Po uvedení výsledků měření do praxe a zjištění nejvhodnějšího flokulačního činidla by pak mělo dojít ke snížení obsahu koloidních částic v „prací vodě“. To se následně projeví lepším chemickým složením „prací vody“. Jelikož je tato prací voda odváděna dále do recipientu nebo stokové sítě je každý její m³ zpoplatněn. Právě ve zlepšení ekonomických aspektů by mělo být hlavním důvodem výzkumu separace flotačních hlušin.

2. Studium suspenzí, princip flokulace, flokulanty

Tato kapitola shrnuje základní poznatky o principech koagulace, flokulace a sedimentace. Dále také o běžně používaných flokulantech a suspenzích a jejich následným zahušťováním. To je velmi důležité pro přiblížení základních pojmů a principů, bez jejichž definování bychom nebyli schopni dané téma zcela pochopit.

2.1. Selektivní Flokulace

Flokulace je v odborné literatuře definována takto „ Když je prostředí koloidně nestabilní a poté dochází ke shlukování do větších formací, pak tento děj nazýváme *flokulace*.“ [1].

Další možné interpretace tohoto pojmu mohou také znít takto „ Flokulace je proces kde 2 (nebo také více) rozptýlených částic jsou shlukovány dohromady. Tento nově utvořený shluk sice neztrácí svoji identitu ale zato ztrácí svoji kinetickou nezávislost.“ [2].

Nebo také „ Procesem flokulace můžeme označit koloidní roztok, kde po přidání flokulačního činidla dochází ke shlukování těchto částic do větších formací“ [3,4].

2.1.1. Historie selektivní flokulace

Koagulace a flokulace v oblasti čištění odpadních vod, ale i jiných oborech, se rozvíjela zejména ve 20. a 30. letech minulého století. Předtím měli veškeré továrny a průmyslové závody jen jednoduché možnosti jak dávkovat a smíchat chemikálie. Ty sice obecně pracovali velmi dobře, ale na úkor vysoké spotřeby chemikálií. S rozvojem už vyspělejších čističů s plochým dnem a čističů typu DAF se čím dál více pozornosti začalo přesouvat k jiným technologiím jako např. destabilizaci vody obsahující jemnozrnný materiál a vytvoření stavu nezbytného k utvoření snadněji přemístitelných shluků. V ruku v ruce s tím šli úspory a snížení množství chemikálií potřebných při tomto procesu a tím i snížení ekonomických nároků. A tak postupně docházelo k tomu, že se tato metoda stávala významnější a významnější, až do dnešní podoby. [4].

V dnešní době je flokulace využívána zejména, jak už bylo uvedeno, k čištění odpadních vod a dále pak v různých technických odvětvích jako například zpracování sýrů, gumy a také v oboru biochemie. [5].

2.1.2. Princip selektivní flokulace

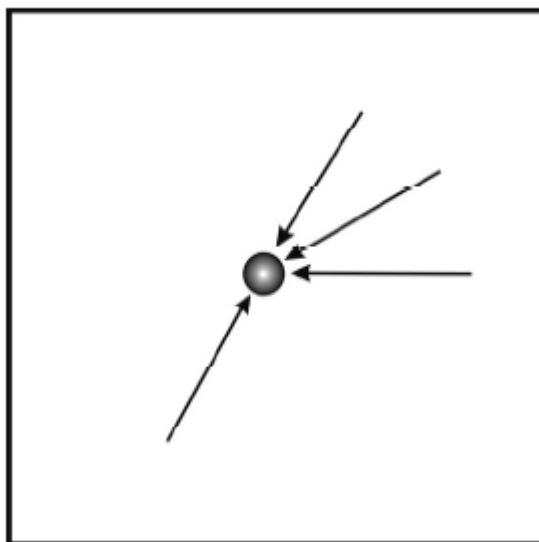
Jak už bylo uvedeno v předcházející části textu: „Flokulace je proces při němž se větší počet menších částic shlukuje do částic větších.“ Což je tedy základní princip této metody. Avšak tento proces je jen jedním z mnoha ve skupině procesů, které vedou k našemu cíli, kterým je v tomto případě odstranění nežádoucích nerozpuštěných látek.

První fází v systému je koagulace, následuje flokulace a vzápětí poté sedimentace [6,7]. Není-li známá povaha agregátu, nebývají tyto termíny rozlišovány a často se používá pouze termín „*koagulace*“ [10].

Koagulace a flokulace se vyskytují v postupných krocích. Je nutno rozlišovat jestli suspenze je kineticky stabilní nebo nestabilní. Jako kineticky stabilní označujeme tu suspenzi, kde velikost tuhých částic je větší než 1 μm . Jen u této suspenze dojde k samovolnému rozdělení tuhé a kapalné fáze. V případě, že velikost částic v suspenzi nedosahuje velikosti 1 μm , jedná se o suspenzi kineticky nestabilní. Nedochází zde k samovolné sedimentaci. Pro vyvolání sedimentace je zapotřebí procesu koagulace. Základem úspěchu tohoto procesu je překonání elektrostatických sil, které nazýváme „*destabilizace částic*“. Každá částice, i ta nejmenší, je nabitá určitým napětím, které brání shlukování těchto malých částic ve větší. K odstranění nebo snížení tohoto napětí, které je nazýváno „zeta potenciál“, se k suspenzi přidává koagulační/flokulační činidlo. Tyto činidla mají za úkol snížit napětí částic na hodnotu co nejblíže 0. Jako taková „kritická hodnota napětí“ je považováno napětí cca 30 mV. Při poklesu napětí pod tuto hodnotu začnou převažovat síly přitažlivé nad silami odpudivými. Po překonání těchto sil částice začnou narážet do sebe a postupně růst a zvětšovat se. V první fázi shlukování částic hraje nejdůležitější úlohu „Brownův pohyb“.

Do koloidních částic narážejí vlivem tepelného pohybu molekuly disperzního prostředí a tyto nárazy mají za důsledek pohyb částic, který nazýváme „*Brownův pohyb*“. Tento pohyb je tím intenzivnější, čím jsou částice menší a čím je teplota vyšší. Je-li např. v disperzním prostředí částice o velikosti několika mikrometrů, obdrží v uvažovaném čase takové množství nárazů, že se jejich působení ve všech směrech navzájem vyruší, nehledě na jejich ohromnou setrvačnost ve srovnání s molekulami disperzního prostředí. Naproti tomu koloidní částice (obr. 2) získá ve stejném časovém intervalu daleko menší počet nárazů. Potom je velmi málo

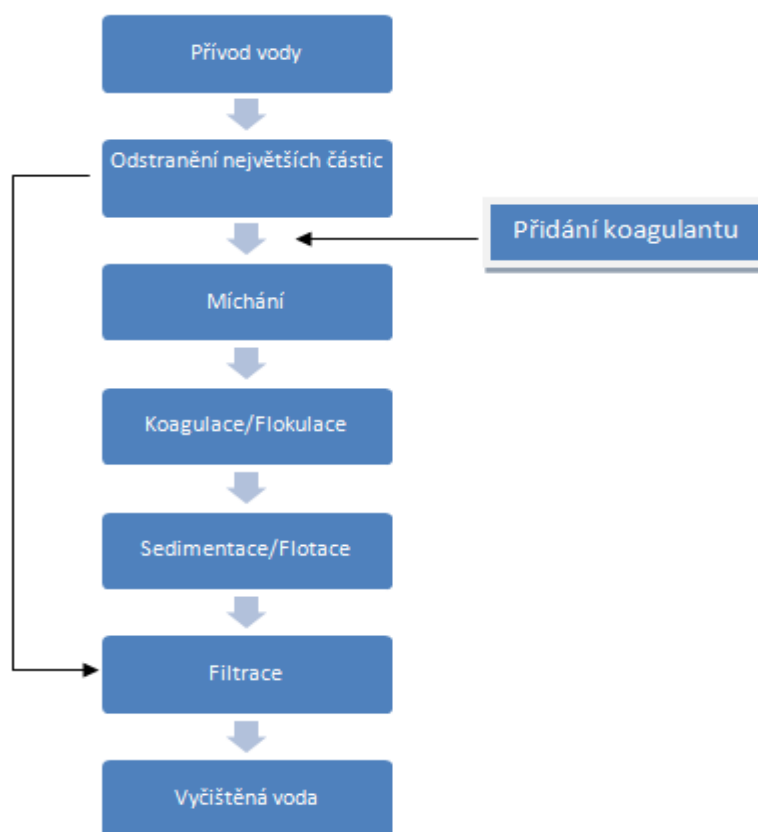
pravděpodobné, že se jejich působení navzájem vyruší. Převládne výslednice v určitém směru a v tomto směru se částice pohybuje, dokud ji další nárazy molekul disperzního prostředí nevychýlí jiným směrem. Brownův pohyb se projevuje zejména v difúzi, sedimentaci a má značný vliv na stabilitu koloidních soustav.[18]



Obrázek 1 Nárazy molekul disperzního prostředí do koloidní částice[18]

V dalších fázích pomalu přechází hlavní vliv shlukování částic z „Brownova pohybu“ na míchání. V první fázi, která se nazývá perikinetická, se jedná o míchání velmi rychlé (cca 200 ot./min.). Jeho délka se pochybuje v řádech minut (1 až 3 minut). V další fázi, tentokrát nazvané jako ortokinetická, jde pak o míchání pomalé (cca 20 ot./min.). Zde je délka v hodnotách pohybujících se od 10-15 minut až po 1 hodinu a více. Rychlost i časy u obou typů míchání jsou jenom přibližné a řekněme nejčastěji používané. Podle různého charakteru suspenzí se tyto hodnoty mohou lišit [6,7]. I když odborná literatura uvádí, že při rychlém míchání, po překročení doby 3 minut, již míchání nemá žádný vliv na průběh koagulace.

Po jejich zvětšení na velikost, která začne podléhat gravitačním silám, dochází k sedimentaci. Výsledkem je vyčištěná voda, kde tuhé částice jsou usazeny na dně nádoby (nádrže) a nad nimi je voda bez jejich obsahu. Pokud je jeden z kroků neúplný nemůže úspěšně skončit krok následující.



Obrázek 2 Technologický postup odstranění nečistot z vod v procesu flokulace [2]

2.1.3. Sedimentace

Sedimentace je proces separace tuhých částic od kapaliny, vyvolaný působením gravitačního zrychlení. Teorie tohoto procesu však vychází ze zákonitostí odvozených pro pohyb izolovaných částic v klidné kapalině. V praxi se ovšem mnohem častěji setkáváme se suspenzemi, tvořenými soustavou tuhých částic. Proces sedimentace můžeme podle obsahu částic v suspenzi a charakteru jejich pádu ve vodném prostředí rozdělit na [1, 19, 20]:

- Prostá sedimentace
- Rušená sedimentace
- Zahušťování suspenze

Prostá sedimentace

Při této části procesu sedimentace je hlavní rozdíl v tom, že každá částice se usazuje izolovaně. Tudíž jednotlivé částice se vzájemně neovlivňují. Koncentrace tuhé fáze je nízká [21, 22, 23].

Rušená sedimentace

Zde již dochází k vzájemnému ovlivnění částic, ale částice se stále usazují individuálně. K rušené sedimentaci dochází v okamžiku, kdy koncentrace tuhých látek v suspenzi má hodnotu 0,5 %.

Zahušťování suspenzí

Koncentrace suspenze je taková, že se tvoří fázové rozhraní mezi kapalnou a pevnou fází. Tvoří se póry, ze kterých je vytlačována kapalina. Také je zahušťování definováno jako schopnost suspenze zvýšit koncentraci obsahu tuhých částic (2x - 3x). Zahušťování se provádí filtrací, gravitačně nebo centrifugací. Po zahuštění obvykle následuje odvodnění.

Koloidní částice se vlivem působení gravitační síly F_g pohybují ve směru působení síly – sedimentují. Pohyb částic v gravitačním poli závisí na jejich hmotnosti, tvaru a hustotě a závisí také na vlastnostech prostředí, ve kterém se částice pohybují. Proti každé pohybující se kulové částici v kapalině pod vlivem gravitační síly F_g působí jako vztlaková síla $F_{vztl.}$, tak viskozitní odpor $F_{vis.}$, který lze vyjádřit Stokesovým vztahem:

$$F_g = F_{vztl} + F_{vis}$$

Gravitační sílu lze s ohledem na vztlakovou sílu vyjádřit následovně:

$$F_g = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g$$

Kde F_g je gravitační síla, π je konstanta, r je poloměr částice, $(\rho - \rho_0)$ je rozdíl hustot a g je gravitační zrychlení

Pro technologické účely a zajištění vhodného technologického postupu odstranění částic je nutné znát jejich velikost. Pro stanovení velikosti částic existuje celá řada metod:

- a) **Mechanické třídění částic** – síťová analýza
- b) **Optické metody** – optická a elektronová mikroskopie, metody založené na rozptylu světla, turbidimetrické metody.
- c) **Sedimentační metody** – analýza v gravitačním poli, analýza v odstředivém poli.
- d) **Ostatní metody** – fotonová korelační spektroskopie, laserová difrakce[24].

2.2. Flokulační činidla

Flokulační činidla můžeme označit jako chemické látky, anorganického nebo organického charakteru, které napomáhají úspěšnému shlukování částic [4,8,9].

Volba flokulačního činidla závisí na více okolnostech. Jsou to zejména:

- Druhu odstraňovaného materiálu (uhlí, jíl...)
- Chemickém složení vody ze které se nežádoucí materiál odstraňuje
- Ceně flokulačního činidla
- Množství flokulačního činidla potřebného k úspěšnému dokončení procesu
- Potřebné kvalitě odtokové vody

Závěrečný výběr flokulačního nebo flokulačních činidel proto závisí na výše uvedených okolnostech a jejich vzájemných kombinacích. Prvotní výběr by měl vycházet ze všeobecně známých vlastností jednotlivých flokulačních činidel. Po této základní selekci by mělo dojít na laboratorní testování, které potvrdí nebo vyvrátí předpokládanou účinnost činidla [6].

2.2.1. Dělení flokulačních činidel

Podle charakteru a mechanismu působení agregačních reagentů na povrchu minerálního zrna můžeme rozdělit flokulační činidla na tři skupiny [26]:

- Elektrolyty
- Povrchově aktivní látky
- Makromolekulární látky

Elektrolyty

Normálním způsobem agregace disperzních systémů je koagulace pomocí jednoduchých elektrolytů. Elektrolyty působí tak, že dochází ke stlačení elektrické dvojvrstvy na povrchu pevných částic. Ochranným faktorem stability disperzních částic je difuzní charakter této dvojvrstvy společně s odpudivým účinkem. Neutralizace náboje na povrchu minerálního zrna při působení elektrolytů umožní společné přiblížení částic do takových vzdáleností, kde se mohou uplatnit adhezní síly mezi povrchy a tím dochází ke spojování částic do větších shluků částic „koagulace“. Při takto vzniklých celcích dochází ke snadnému rozpadu, protože jsou tyto agregáty často malé a nevydrží žádné mechanické namáhání. Schopnost dosažení selektivní agregace minerálů pomocí elektrolytu jsou malé z důvodu selektivního působení elektrolytu a stability vytvořených vloček, které jsou nepatrné [25].

Povrchově aktivní látky

Také ve flotačním procesu dochází k agregaci minerálů. K procesu flotace se přidávají také povrchově aktivní látky, jako jsou – sběrače, které nám zvyšují hydrofobnost minerálních zrn ve flotačním prostředí a způsobují zvýšení adheze částic a tím dochází k jejich vločkování. Správně zvolený přídavek povrchově aktivních látek pak může snížit povrchový náboj minerálních zrn, ovlivnit povrchovou energii zrn nebo snížit hydrofobnost povrchu zrn.

Přidáním povrchově aktivních látek dochází také k zeslabení sil mezi tuhým povrchem a vodním prostředím a následnému zmenšení odporu proti koagulaci pevných částic. Použití má, ale také své nevýhody jako to, že sběrače mají pěnící případně emulgační účinky nebo to že, vzniklé agregáty jsou mechanicky málo odolné.

Makromolekulární látky

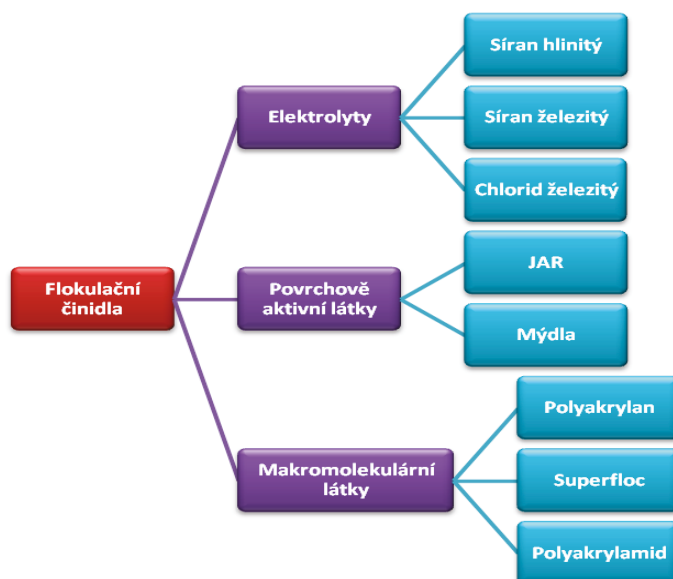
K agregaci se používají makromolekulární látky, které mají řetězovou strukturu a jsou také rozpustné ve vodě. Dobrý aggregační účinek těchto makromolekulárních činidel je dán charakterem mechanismu působením flokulačních látek a to tak, že polymerní řetězce flokulantů vytvářejí přemostění mezi ultrajemnými minerálními částicemi, na které se adsorpčně přichycují prostřednictvím svých aktivních skupin (OH, KCOOH a další). Vytvoření přemostění není jediná příčina agregace, nýbrž výsledkem nevratné a silné adsorpce částic polymeru na minerálních zrnech dochází ke snížení potenciálu zrn a jejich agregaci. Tvoří se typické flokuly síťové struktury. Pro vyvolání selektivní agregace částic se nejčastěji používají právě polymerní flokulační činidla [25, 26].

Tyto makromolekulární látky můžeme dělit z hlediska původu na:

- Přírodní
- Syntetické

A nebo také z hlediska rozdělení podle charakteru:

- Neionogenní
- Ionogenní – kationaktivní, anionaktivní



Obrázek 3 Rozdělení flokulačních činidel [5]

2.2.2. Jednotlivé druhy elektrolytických flokulačních činidel

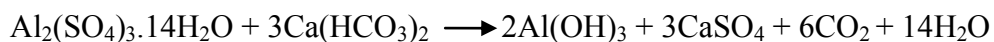
Elektrolytické flokulační činidla patří mezi nejpoužívanější v tomto procesu. Jako jedny z nejvíce využívaných můžeme zmínit anorganické soli železnaté, železité a hlinité. Tyto anorganické hydroxidy vytváří krátké řetězce a tím zvyšují tvorbu mikro-vlnek.

Anorganické flokulanty obvykle nabízejí nejnižší cenu na objemovou jednotku (kilogramy). Jako jejich další výhodu můžeme uvést, že jsou široce dostupné a při správném použití vykazují vysokou účinnost v odstranění většiny nerozpuštěných látek. Jsou však zároveň schopné odstranit část organických látek, které se mohou kombinovat s chlorem za vzniku vedlejších produktů dezinfekce. Produkují také velké množství vloček, které jsou tyto flokulanty schopny zachytit a následně je sedimentovat.

Jejich nevýhodou však často bývá to, že mění pH vody směrem k zásadité oblasti. Vyžadují také, aby místa kde se tyto látky skladují a přístroje určené k dávkování činidel byli korozi odolné, což tento proces může prodražit [6].

2.2.2.1. Síran hlinitý – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

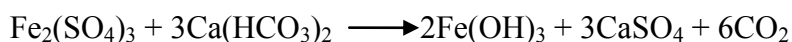
V běžných případech se síran hlinitý dodává jako pevný síran hlinitý a má obsah Al_2O_3 přibližně mezi 14 až 17 %. Nejčastěji se dodává ve formě bloků nebo granulí. Například ve Velké Británii se síran hlinitý dodává jako roztok, obvykle s obsahem Al_2O_3 mezi 7,5 až 8 %. Třebaže se komerčně používá síran hlinitý s obsahem Al_2O_3 17%, při výpočtu správné dávky musíme vždy a stále vycházet ze vzorce $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$. To může být počítáno tak, že při průtoku $1000 \text{ m}^3/\text{den}$ se použije 1 mg Al na litr čištěné vody. Při použití osmi procentního roztoku Al_2O_3 je požadováno minimálně 12,6 ml na litr. I tady stále platí podmínka pro materiál zásobníků a dávkovačů. Oba dva musí být z korozivzdorného materiálu jako například ocel nebo beton se speciální ochranou. Celý proces, který se odehrává můžeme jednoduše prezentovat na chemické reakci. Kdy tvar vloček hydroxidu hlinitého je výsledkem reakcí mezi síranem hlinitým a běžně zásaditou vodou. Tato zásaditost bývá většinou způsobena $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.



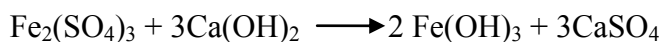
Z této reakce může být počítáno, že každý gram síranu hlinitého požaduje 0,5 gramu zásady (jako třeba CaCO_3) a produkuje 0,44 gramu CO_2 . [6,9].

2.2.2.2 Síran železitý – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

Je dodáván jako červeno hnědý prášek nebo granule. Jeho přesný chemický vzorec je $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Je středně hygroskopický, ale je obtížné ho rozpustit a jako roztok působí korozivně na hliník, beton a většinu ocelí. Chování odpovídá reakcím síranu hlinitého, i zde se vytváří vločky hydroxidu, avšak v tomto případě železitého. Jedná se o analogii tohoto procesu. Je to výsledek reakce kyselého koagulantu s přirozenou zásaditostí vody, která obvykle obsahuje $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Pro příklad opět uvádím chemickou reakci, která probíhá ve vodě při použití síranu železitého jako flokulačního činidla.



nebo



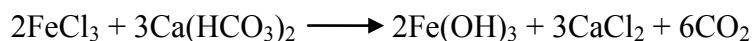
Tento flokulant se velmi rozšířil ve Velké Británii, v odvětví čištění odpadních vod, někdy počátkem 90. let minulého století. Bylo to z několika důvodů. Jedním z nich bylo to, že v roce 1989 vstoupil v platnost nový zákon o limitech látek v pitné vodě. Došlo ke snížení množství hliníku. Při používání síranu hlinitého jako flokulačního činidla, bylo pro některé vody velmi složité dosáhnout těchto limitů. Bylo také poukázáno na to, že může být spojení mezi množstvím nadlimitního hliníku v pitných vodách a výskytu Alzheimerovy choroby. Dalším z důvodů byl také „Camelfordský“ incident, kdy tanker naložený síranem hlinitým vyložil svůj náklad do nádrží s vyčištěnou pitnou vodou místo zásobárny dávkovacího zařízení. I když zde se jednalo spíše o nehodu než nevhodné vlastnosti síranu hlinitého.

Faktem ale zůstává, že pro řadu druhů vod je síran železitý lepší flokulační činidlo než síran hlinitý. Síran hlinitý je také daleko více tolerantní k pH vody než síran hlinitý. Přednost před ním dostává hlavně při procesech odbarvení vod při nízkých hodnotách

pH, odstranění manganu při vysokých hodnotách pH a čerení vod s nízkou teplotou ale vysokou nepřechodnou tvrdostí.[6,9]

2.2.2.3. Chlorid železitý - FeCl₃

Je dodáván v bezvodé formě jako zeleno černý prášek (FeCl₃). Dále pak jako tmavohnědá tekutina nebo krystalický chlorid železitý (FeCl₃.6H₂O). V tuhé formě je hyroskopický a nevhodný pro suché dávkování. Roztok chloridu železitého je silně korozivní a napadá téměř všechny druhy kovů a betonů. Manipulace, skladování a dávkování je proto náročnější než u síranu hlinitého a železitého. Běžně se používá ve Velké Británii a jeho výhody jsou velmi podobné jako u síranu železitého. Reakce probíhá dle následujícího schématu:



Mezi další využívané flokulační činidla můžeme zařadit například Síran železnatý (Fe₂SO₄) nebo Hlinitan sodný (Na₂Al₂O₄).[6,9]

2.2.2.4. Polyaluminium chlorid

Je koncentrovaný roztok s obsahem Al₂O₃ 17 %, Al 9 % a Cl⁻ 21 %. Vzhledem je Polyaluminium chlorid čirý nažloutlý roztok. Používá se jako flokulační činidlo při úpravě pitné vody a při čištění odpadních a průmyslových odpadních vod. Vlastní koagulace probíhá ve srovnání s běžnými koagulanty rychleji, kdy i za nízkých teplot dochází ke vzniku velkých, dobře separovatelných vloček. Polyaluminium chlorid prokazuje větší stabilitu provozu vůči jiným koagulantům. Vzhledem k bazicitě Polyaluminium chloridu je minimálně ovlivňována alkalita vody. [33]

CHEMICKÝ NÁZEV	CHEMICKÝ VZOREC	MOLEKULÁRNÍ VÁHA [g/mol]	FYZICKÁ FORMA	KOMENTÁŘ
Síran hlinitý	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	595	Pevná nebo jako 8% roztok Al_2O_3	V GB používána jako 8 % roztok
Síran železitý	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	400	Kapalina	Běžně okolo obsahu 40 % síranu železitého
Chlorid železitý	FeCl_3	162	Kapalina	Běžně okolo obsahu 40 % chloridu železitého
Polyaluminium chlorid	$\text{Al}_x(\text{OX})_y\text{Cl}_z$	Vysoká	Kapalina	Pro 10 % oxidu hlinitého
Polyaluminium silica sulfát	$\text{Al}_w(\text{OX})_x(\text{SO}_4)_y(\text{SiO}_2)_z$	Vysoká	Kapalina	Pro 8 % oxidu hlinitého
Polymerizované sírany železa	$\text{Fe}_x(\text{SO}_4)_y$	Vysoká	Kapalina	Běžně okolo obsahu 45 % síranu železitého

Tabulka 1 Přehled flokulačních činidel a jejich základní charakteristika [6,9]

3. Charakterizace stability koloidních suspenzí

Jestliže chceme, aby selektivní flokulace probíhala bez problémů, musíme mít na paměti několik činitelů, kteří více či méně mohou toto ovlivňovat. A to především [25, 26]:

a) Účinek řidících reagentů

Účinek reagentů nám může ovlivnit vlastnosti flokulantu nebo minerálu, případně obou. Modifikující reagenty mohou vést k aktivaci nebo inhibici flokulace. Tyto látky mohou měnit [25, 26]:

- Změnu povrchového potenciálu minerálu, jako je vytvoření povrchového náboje na minerálním povrchu elektrolytem.
- Změnou mechanismu adsorpce polymeru, jakou jsou kationty aktivující adsorpci aniontových flokulantů na záporně nabitých minerálních zrnech
- Změnu nastavení polymeru jako je změna pH roztoku
- Úpravu stupně ionizace polymeru
- Vzájemným působením odpuzovacích sil mezi modifikátorem a flokulantem na minerálním povrchu v průběhu adsorbce

b) Poměr tuhé fáze ke kapalné

Při procesu selektivní flokulace je vždy lepší, když je suspenze méně zahuštěná. Dochází-li k nárůstu tuhých látek v suspenzi, má to za následek zachytávání stále větší složky, kterou nechceme flokulovat. Proces mechanického strhávání flokulovaných zrn vzrůstá s rychlostí trojrozměrné struktury flokulovaného materiálu. Jestliže narůstá množství mechanicky strhnutého materiálu do flokulovaného podílu, tak se stále zvětšuje vzrůst podílu tuhé fáze v roztoku. I tehdy flokulace probíhá s velkou rychlostí způsobenou použitím vysokoefektivních flokulantů. Zvětšením podílu tuhé fáze dochází v některých případech k mechanickému strhávání zrn a v jiných

k heterokoagulaci. Stanovením maximálního podílu tuhé fáze tedy závisí na podmínkách, ve kterých proces probíhá [25].

c) Vzájemný vztah složek v suspenzi

Na složení směsi minerálů závisí různé podmínky, při kterých dochází k optimální flokulaci. Neklade se důraz na procentuální zastoupení složky, ale flokulovanou složku volíme [25, 27]:

- Podle toho, která ze složek vytváří nejstabilnější suspenzi
- Podle okolností proti mechanickému strhávání převažující složky při flokulaci
- Podle možnosti sedimentaci flokul ve vztahu k druhé složce

Záleží na každém konkrétním příkladu, ve kterém je potřeba určit, která složka se bude flokulovat a jaký má vliv na hmotnostní zastoupení složek ve směsi. V případě, že minerály mají velmi rozdílnou hustotu se flokuluje minerál s větší hustotou a používají se slabší fakulanty, z důvodu velké rychlosti usazování složky s větší hustotou.

d) Optimální podmínky kontaktu suspenze s flokulantem

Podmínky kontaktu suspenze s flokulantem se musí udržovat tak, abychom dosáhli maximálního efektu flokulace, což znamená rovnoměrně rozmíchat flokulant v suspenzi. Tohoto dosáhneme dávkováním flokulantu během krátké doby při intenzivním míchání. Poté následuje míchání s nižší intenzitou a následnému vytvoření podmínek pro nárůst flokul. Následuje fáze ortokinetické flokulace a v jejím průběhu pomocí hydrodynamických sil dochází ke shlukování vzniklých flokul s dalšími zrny. Velmi důležitý parametr je hustota dávkovaného činidla. Dalším důležitým parametrem je dlouhé pomalé nebo dlouhé rychlé míchání suspenze, které má vliv na výsledky flokulace. K stabilizaci suspenze dochází, když koncentrace polymeru je lokálně nebo v celém objemu vyšší než optimální [25].

Příkladem stabilizace suspenze je [25]:

- Předávkování flokulantu - u optimálních podmínek by se měla zachytit pouze část povrchu zrna makromolekulami polymeru.
- Obalování zrn molekulami flokulantů - v první fázi se polymer zachycuje některými aktivními skupinami na daném zrně a volná část řetězce zůstává v roztoku a váže jiná zrna a zároveň s postupem času oddělování se polymer adsorbuje na opačné straně toho samého zrna, obaluje ho a dochází k snížení možnosti můstkové vazby. Toto se vyskytuje v případě, že mechanismus adsorbce není elektrostatický a molekulová hmotnost flokulantu je velká.
- Nerovnoměrné rozmíchání flokulantu v suspenzi - musí být zvolena optimální intenzita míchání, protože při malé intenzitě míchání může dojít k nerovnoměrnému rozmíchání flokulantu, ale při velké intenzitě k rozbití vzniklých flokul, proto nejideálnější podmínky pro flokulaci nastávají, když flokulant dávkujeme při jednosměrném intenzivním mícháním a po ukončení dávkování promícháváme s malou intenzitou. Shrnutě vyplývá, že krátký čas míchání s velkou intenzitou má za následek tvorbu rychle sedimentujících flokul a zaručuje dobrou selektivnost procesu. Při zbytečně dlouhém promíchávání nastává zmenšování flokul a zmenšuje jejich sedimentační rychlost. Mechanický účinek míchání s chemickými činidly ovlivňuje výběrovost procesu a zároveň mají mechanické účinky vliv na velikost flokul a tím i rychlost oddělení zrn.

e) Rozpustnost minerálů a pH prostředí

Rozpustnost je podstatnou vlastností, která poukazuje na vysokou reaktivitu povrchu. Optimální je složení zrn, které jsou velmi málo rozpustné, protože s rostoucí rozpustností dochází k snižování výtěžnosti produktů selektivní flokulace a klesá stabilita minerálních suspenzí. Z hlediska rozpustnosti je také velmi významnou složkou hodnota pH. V kyselém prostředí dochází k značnému zvýšení rozpustnosti minerálů a tedy i k znehodnocení procesu selektivní flokulace. Optimální pH okolo 7

dovoluje získat podstatně kvalitnější produkty. V oblasti kyselého pH se nám sice zvyšuje hmotností výnos, ale na úkor jejich kvality [25].

f) Další faktory ovlivňující proces selektivní flokulace

Mezi faktory ovlivňující proces selektivní flokulace se řadí především tyto [25, 28]:

g) Zrnitost materiálu

h) Teplota suspenze

i) Druh a koncentrace flokulantů

j) Způsob a místo dávkování

k) Objem flokulační nádoby

l) Struktura a chemické složení roztoku

4. Materiálový popis flotačních kalů z úpravy uhlí

V této kapitole definujeme základní pojmy jako flotační kaly, hlušina a flotační hlušiny. Tyto definované pojmy nám umožňují bližší pochopení souvislostí mezi teoretickou a praktickou částí této práce.

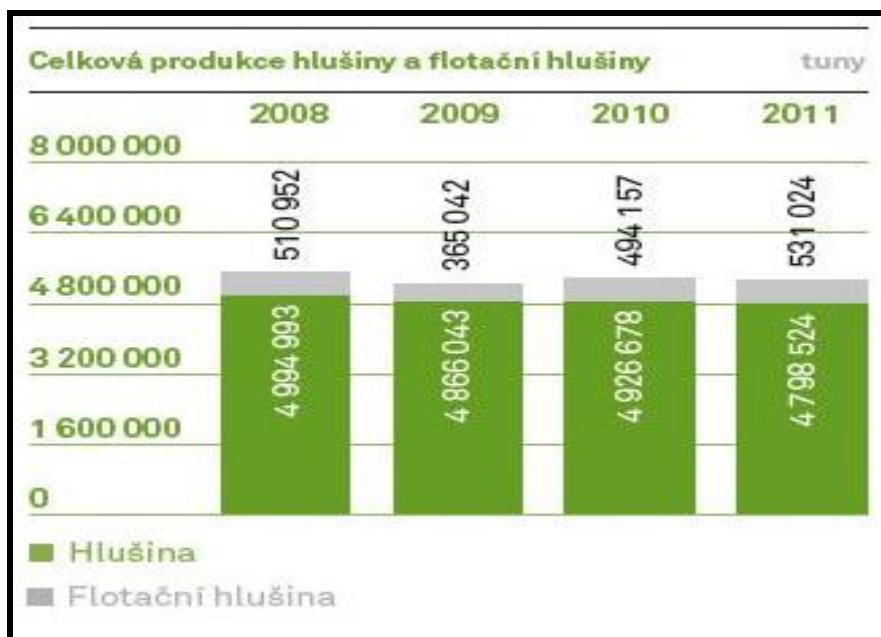
4.1. Obecný popis hlušiny a flotační hlušiny

Těžební činnost je úzce spojena s produkcí hlušiny. Hlušina je materiál, který je vytěžen během těžby jako nezužitkovatelný materiál. V minulosti se hlušina ukládala poblíž těžební oblasti v podobě hald, v současnosti je využívána jako druhotná surovina. Využití hlušín jako druhotné suroviny je ve většině případů ekonomicky výhodnější, nehledě na šetrnější přístup k neobnovitelným přírodním zdrojům. Významný je i efekt pro ekologii krajiny, neboť se sníží počet otvůrek nových lomů na kamenivo a zemníků.

V Moravskoslezském kraji jsou v provozu vodohospodářská díla, kalové a vodní nádrže, na jejichž hráze v délce desítek kilometrů byly použity materiály z hlušín. Otázka využití hlušín je aktuální i z pohledu řešení protipovodňové ochrany. Hlušina, jako certifikovaný materiál, se v současnosti využívá jako stavební materiál pro stavbu pozemních komunikací, pro úpravy terénu a byla použita i stavbu Těrlické přehrady. Kvalita těchto hlušín vyhovuje i nárokům na stavbu dálnic.

Flotační hlušina je někdy nesprávně označovaná za kaly a bývá tak zaměňována s uhelnými kaly, které jsou výrazným zatížením pro životní prostředí. V 90. letech se většina uhelných kalů přestala generovat a v současné době jsou produkovány zejména flotační hlušiny.

Flotační hlušina představuje směs černouhelného prachu, vody, popela nebo písku vznikající při úpravě nerostů. Je to materiál s granulometrií od 0 do 0,5 mm a obsahem popelovin (nehořlavých pevných složek) větší než 60 procent. Vzniká při rozduřování uhelných kalů flotačním způsobem na základě rozdílných fyzikálněchemických vlastností povrchu rozduřovaných zrn. Flotační hlušina je ukládána ve složištích (sedimentačních nádržích), kam je transportován vodní cestou.



Obrázek 4 Celková produkce hlušiny a flotační hlušiny [11]

(11,12)

4.2. Odběr vzorků a stanovení sušiny

Abychom mohli úspěšně navrhnout správnou dávku flokulačního činidla, musíme nejprve podrobně znát co voda, na kterou flokulační činidlo budeme aplikovat, obsahuje. K tomu je nezbytně nutné provést rozbor vody. Voda, která byla použita při praktickém testování, byla pitná voda z vodovodního řádu. Do této vody byl přidán vzorek sušiny z dolu Paskov. Po přidání vzorku sušiny by voda měla svým obsahem odpovídat vodě, která se používá v provozu praní uhlí. Znalost složení vody je důležitá z hlediska porovnání jejich vlastností před a po přidání flokulačního činidla.

Všeobecně lze konstatovat, že vzorek vody odebraný k rozboru musí reprezentovat jakost vody daného celku. Typ vzorku, druh a místo odběru, jakožto i časové hledisko odběru se řídí normou ČSN EN ISO 5667 (757051).

O každém vzorku je nutno vyplnit průvodní list. V záznamu má být uveden důvod odběru, typ a druh vzorku, označení místa odběru, den a hodina odběru, označení vzorkovnice, způsob odběru. Protokol by měl být doplněn dalšími specifikacemi, jako jsou teplota vzduchu, oblačnost a další.

V současné době je v ČR vydána norma ČSN ES ISO 5667 (757051), která má několik samostatných částí, které uvádí pokyny pro odběr vzorků vod, dnových sedimentů a kalů. Každá z ostatních částí normy popisuje již specifické situace odběru a konkrétní postupy odběru pro určitý druh vody, dnových sedimentů, kalů s čistíren odpadních vod a plavenin.

Veškerý postup odběru vzorků by měl souhlasit s platnou normou. V ČR za tuto normu můžeme označit ČSN ES ISO 5667 (757051). (13,14,15)

Stanovení sušiny patří mezi nepřímé metody stanovení vody. Mezi základní metody stanovení sušiny je považováno „Vážkové stanovení sušiny“.

Sušina je hmota vzorku po odstranění vody sušením. Obsah vody se určuje z hmotnostního úbytku po vysušení vzorku:

$$P_{\text{vody}} = 100 (m - m_s) / m [\%]$$

Způsoby sušení:

- Teplota 105°C, sušení do konstantní hmotnosti nebo do konstantního hmotnostního úbytku (zpravidla 5 hodin)
- Teplota 130°C, 1 hodina (metoda AOAC pro cereální minerály)
- Sušení za sníženého tlaku (vakuová sušárna) při 98 – 100°C, 1 hodinu (metoda AOAC pro cereální minerály)
- Rychlé sušení, 155°C, 15 minut (hmotnostní úbytek je větší, než odpovídá skutečnému obsahu vody)
- Sušení mikrovlnným ohřevem (velmi rychlá metoda)

Možnosti chyb při vážkovém stanovení sušiny:

- Ztráta jiných těkavých látek (silice atd.)
- Částečná dehydratace některých materiálů za vyšších teplot
- Oxidace lipidů vzdušným kyslíkem (zvyšování hmotnosti)

Celkové zhodnocení:

- Vhodné zejména pro analýzu vzorků s malým a středním obsahem vody

- Většina postupů zdlouhavá (potřebná doba sušení závisí na obsahu vody a na interakcích vody ve vzorku).
- Ke stanovení stačí většinou základní vybavení laboratoře (16)

4.3. Analýza vody

V tomto bodě jsme se zabývali kvalitou vody, která je v kontaktu s flotační hlušinou (při daných podmínkách zahuštění) abychom mohli pozorovat a následně vyhodnotit rozdíly ve složení vody před a po použití flokulačního činidla. Byly provedeny analýzy vody se 2 vzorky s různým zahuštěním a k nim také slepý pokus.

Metodika 0 (vzorek 0)

- Jedná se o „slepý pokus“
- Použití vodovodní vody

Metodika 1 (vzorek 1)

- 1 g sušiny na 1000 ml vodovodní vody
- Homogenizace po dobu 24 hodin, při 5 až 20 otáčkách za minutu.
- 15 minut sedimentace
- Analýza vody – zákal, pH, absorbance, vodivost, KNK, ZNK, obsah Ca, Mg, obsah chloridů a síranů, rozpuštěné látky (RL) a nerozpuštěné látky (VL).

Metodika 2 (vzorek 2)

- 10 g sušiny na 1000 ml vodovodní vody
- Homogenizace po dobu 24 hodin, při 5 až 20 otáčkách za minutu.
- 15 minut sedimentace
- Analýza vody – zákal, pH, absorbance, vodivost, KNK, ZNK, obsah Ca, Mg, obsah chloridů a síranů, rozpuštěné látky (RL) a nerozpuštěné látky (VL).

4.3.1. Metody stanovení při analýze vody

Veškeré měření bylo prováděno v laboratořích Vysoké školy Báňské – Technické Univerzity Ostrava, dle následujících postupů:

1. Stanovení hodnoty pH a vodivosti
2. Stanovení hodnoty zákalu a absorbance
3. Stanovení hodnoty $\text{KNK}_{4,5}$
4. Stanovení hodnoty $\text{ZNK}_{8,3}$
5. Společné stanovení hodnot vápníku a hořčíku
6. Stanovení hodnoty vápníku
7. Stanovení CHSK_{Mn}
8. Stanovení hodnot chloridů
9. Stanovení hodnot síranů
10. Stanovení hodnot rozpuštěných látek (RL) a veškerých látek (VL)

Veškerá metodika stanovení výšše uvedených hodnoty byla prováděna dle metodiky postupů: Malý, Malá: Chemie a Technologie vody [36].

	Metodika 0.	Metodika 1.	Metodika 2.
pH	7,57	7,72	7,95
Vodivost [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	224	199	212
Zákal [ZF]	0,77	více než 40	více než 40
Absorbance	0,006	0,546	4,244
KNK _{4,5} [mmol/l]	0,68	0,8	0,86
ZNK _{8,3} [mmol/l]	0,08	0,12	0,21
c (Mg+Ca) [mmol/l]	0,8	0,92	0,87
c (Ca) [mmol/l]	0,685	0,67	0,65
c _m (Ca) [mg/l]	27,45	26,85	26,05
c (Mg) [mmol/l]	0,115	0,25	0,22
c _m (Mg) [mg/l]	2,8	6,08	5,35
VL [g]	7,1	8,1	10,4
RL [g]	8,1	8	9,9
Chloridy (Cl ⁻) [mmol/l]	0,42	0,66	0,63
CHSK _{Mn} [mg/l]	0,77	11,78	15,06
Sírany (SO ₄ ²⁻) [mg/l]	29	40	41

Tabulka 2 Výsledky laboratorního měření vzorku dle metodik 0., 1., 2.

5. Experimentální ověření flokulačních činidel při zpracování uhelných kalů

Tato část je zaměřena na praktickou a výzkumnou část celé práce. Ta spočívá v tom, že pomocí experimentů za stále nových a nových podmínek bychom měli docílit nalezení co možná nejlepšího flokulačního činidla a dávky pro dané požadavky firmy.

Touto firmou je myšlen OKD, Důl Paskov, respektive část úpravy uhlí. Kde daným požadavkem je co nejdokonalejší oddělení dvou fází. Jednou z těchto fází je voda, která slouží k praní čerstvě vytěženého uhlí. Druhou fází jsou myšleny pevné části, které se při procesu praní uhlí uvolnily do této vody.

Hlavním cílem bylo co nejdokonalejší oddělení dvou různorodých složek. A to takovým způsobem, kdy pevné a nerozpustitelné části musí co nejrychleji sedimentovat na dno nádrže, kde dochází k delšímu zdržení této vody.

Může se jednat o částice těžší, které jsou schopny samovolně překonat odporovou sílu prostředí a sedimentovat a také o částice, které tuto vlastnost zatím nemají.

To bylo také cílem praktické části této práce. Těm částicím, které zatím nemají vlastnosti, které umožňují přímou gravitační sedimentaci, ji dodat, různými flokulačními činidly. To znamená, najít takové flokulační činidlo pomocí něhož se tyto částice budou shlukovat do co největších a nejstabilnějších shluků a následně poté budou sedimentovat. Další důležitou vlastností flokulačního činidla by mělo být, aby takto sedimentované shluky byly co nejvíce stabilní oproti působení negativních vlivů (proud tekoucí vody atd.).

V našem případě bylo zkoušeno několik typů flokulačních činidel. U těchto jednotlivých typů činidel docházelo ke změnám dávky, dále pak se měnila i navážka sušiny uhelného kalu a v neposlední řadě také docházelo ke změnám kinetiky. A na základě těchto změn a jejich vzájemnému porovnání v co nejširším spektru určit to flokulační činidlo a dávku, která bude nejvíce vhodná.

Mezi testovaná flokulační činidla patřily:

- Flokor 1,2A
- Síran hlinitý

- Chlorid hlinitý
- PAX 18
- Praestol

5.1. Flokor 1,2A

Prvním z řady zkoušených flokulačních činidel byl Flokor 1,2A. Chemicky to je vodní roztok komplexního chlorid-hydroxidu hlinitého. Toto flokulační činidlo je zejména vhodné pro čištění odpadních průmyslových a komunálních vod, úpravu průmyslových a technologických vod, úpravu vod pro energetiku, pitnou vodu a konečně jsou také vhodné pro čištění vod z produkce papíru a procesů kosmetického průmyslu.

Činidlo je skladováno a přepravováno v nádržích z polyetylenu, polypropylenu, nerezové oceli nebo uhlíkové oceli s izolací proti korozi nebo ochranou chemickou vrstvou.

Dávkování tohoto činidla je závislé na individuálních potřebách spotřebitele.

Chemické složení Flokoru 1,2A

pH	Hliník Al [%]	Al ₂ O ₃ [%]	Cl ⁻ [%]	Bazicita	OH/Al
min. 4,2	min. 11	min. 20,8	max. 7	min. 80	min. 2,4

Tabulka 3 Chemické složení Flokoru 1,2A

Fyzikální vlastnosti Flokoru 1,2A

Skupenství	Vodní roztok světle-šedé barvy
Zápach	Bez zápachu
Hustota (20°C)	Minimálně 1,280 g/cm ³
Dynamická viskozita (20°C)	Minimálně 115 mPas
Bod tuhnutí	-5°C
Bod varu	105°C

Tabulka 4 Fyzikální vlastnosti Flokoru 1,2A

5.1.1. Stanovení optimální dávky

Pro stanovení optimální dávky flokulačního činidla Flokor 1,2 A bylo použito směsi 10 g uhelné sušiny a 1 litru vody z vodovodního řádu. Do takto připravených 20 nádob směsi jsem postupně dávkovali flokulant Flokor 1,2A. Jednotlivé dávky začaly na hodnotě 0,05 ml a končily při dávce 1 ml.

Po přidání flokulantu jsme směs rychle míchali (200 ot./min.) po dobu asi 1 minuty. Následně jsme snížili otáčky na zhruba 50 ot./min. a doba vzrostla na 10 minut.

Po ukončení této fáze jsme hodnotili vizuální kvalitu vzorku a také chemické vlastnosti vzorku. Mezi kontrolovanými hodnotami byly:

- pH, povrchové napětí vzorku, absorbance, zákal
- rozpuštěné a veškeré látky
- $\text{KNK}_{4,5}$, $\text{ZNK}_{4,5}$, Al^{3+} , Cl^- a CHSK_{Mn}

Veškeré získané výsledky byly zapsány přehledně do tabulky dole. Z nich je patrné, že pH je vyhovující do dávky 0,65 ml, povrchové napětí je v pořádku v celé škále měření. Absorbance a zákal přestávaly být vhodné od dávky 0,35 ml a výše.

Chloridy a chemická spotřeba kyslíku jsou vhodné při všech dávkách od 0,05 ml až po 1 ml. Co se týče hlinitých iontů je jejich množství vyhovující do dávky 0,7 ml. Od této dávky jsou hodnoty hlinitých iontů zvýšeny.

Z hlediska vizuální kvality vzorku můžeme konstatovat, že vzorky s dávkou flokulačního činidla do hodnoty 0,3 ml byly vhodné. Voda byla rychle vyčeřena a tvořily se flokuly, které velmi dobře sedimentovaly. Při hodnotách dávky 0,35 ml až 1 ml docházelo k postupnému zvyšování zákalu.

Vzorek	Dávka	pH	X	Absorbance	Zákal	KNK _{4,5}	ZNK _{4,5}	Al ³⁺	Cl ⁻	VL	RL	CHSK _{Mn}	Poznámka
	Flokor 1,2 A	[-]	[μS/cm]	[-]	[ZF]	[mmol/l]	[mmol/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	
	[mg/l]												
1	0,05	7,02	208	0,037	4,33	0,81	0,19	0,15	0,75	122	160	14,18	Rychle vyčeřená voda, všechen sediment dole.
2	0,1	7,21	205	0,084	9,75	0,56	0	---	0,87	120	142	---	Rychle vyčeřená voda, všechen sediment dole.
3	0,15	6,96	206	0,039	4,52	0,83	0,15	0,2	0,8	136	130	10,08	Rychle vyčeřená voda, všechen sediment dole. Tvorba větších flokulů.
4	0,2	7,01	204	0,083	9,57	0,8	0,16	0,1	0,68	132	132	5,51	Rychle vyčeřená voda, všechen sediment dole. Tvorba větších flokulů.
5	0,25	6,76	212	0,074	8,55	0,73	0,17	0,1	0,98	190	148	9,06	Větší flokuly
6	0,3	6,7	213	0,096	11,09	0,72	0,19	0,05	1,04	142	140	7,44	Větší flokuly
7	0,35	6,91	221	0,459	>40	0,42	0,19	0,1	1,44	213	254	3,29	Zvyšování zákalu
8	0,4	6,64	218	1,425	>40	0,6	0,1	0,15	1,37	206	270	2,54	Zvyšování zákalu
9	0,45	6,46	229	2,441	>40	0,41	0,14	0,15	1,55	206	206	3,42	Zvyšování zákalu
10	0,5	6,28	233	1,811	>40	0,51	0,22	0,2	1,62	14	56	4,94	Zvyšování zákalu

Tabulka 5 Chemický rozbor vody s Flokorem 1,2A pro stanovení optimální dávky

Vzorek	Dávka	pH	X	Absorbance	Zákal	KNK _{4,5}	ZNK _{4,5}	Al ³⁺	Cl ⁻	VL	RL	CHSK _{Mn}	Poznámka
	Flokor 1,2 A	[-]	[μS/cm]	[-]	[ZF]	[mmol/l]	[mmol/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	
	[mg/l]												
11	0,55	6,23	228	3,498	>40	0,41	0,18	0,05	1,72	12	44	4,72	Postupné zvyšování zákalu
12	0,6	6,36	241	>3,5	>40	0,33	0,08	0,05	1,92	244	284	5,3	Postupné zvyšování zákalu
13	0,65	6,12	254	>3,5	>40	0,35	0,1	0,15	1,79	282	242	6,03	Postupné zvyšování zákalu
14	0,7	5,99	253	>3,5	>40	0,15	0,1	0,2	1,96	298	310	5,42	Postupné zvyšování zákalu
15	0,75	5,9	262	>3,5	>40	0,72	0,58	2	2,14	460	310	8,54	Postupné zvyšování zákalu
16	0,8	5,85	272	>3,5	>40	1,01	0,57	1,5	2,27	422	286	11,25	Uplný zákal, nulová viditelnost
17	0,85	5,82	282	>3,5	>40	0,84	0,54	2	2,23	514	338	11,76	Uplný zákal, nulová viditelnost
18	0,9	5,6	298	>3,5	>40	0,71	0,84	2	2,58	500	348	18,51	Uplný zákal, nulová viditelnost
19	0,95	5,53	303	>3,5	>40	0,47	0,89	3	2,69	478	548	18,3	Uplný zákal, nulová viditelnost, nevytvářely se žádné shluky
20	1	5,66	304	>3,5	>40	0,41	0,84	3	2,52	590	516	19,28	Uplný zákal, nulová viditelnost, nevytvářely se žádné shluky

5.1.2. Ověření optimální dávky

Z výsledků „stanovení optimální dávky“ jsme vybrali ty, které odpovídaly našim požadavkům. Mezi tyto požadavky patří jak vizuální kvalita vzorku, tak i jeho vhodné chemické složení.

Po této selekci jsme zjistili, že daným podmínkám odpovídají vzorky, které obsahují 0,05 – 0,3 ml flokulačního činidla Flokor 1,2 A. Následně pro vyloučení případných chyb z prvního měření jsme do této části laboratorního testování přidali ještě vzorky, které obsahují 0,35 ml a 0,4 ml flokulačního činidla.

Výsledné hodnoty druhého měření (ověření optimální dávky) se vesměs shodují z výsledky měření prvního. To znamená, že i při ověření optimální dávky byla naměřena jako nejvhodnější dávka mezi hodnotami 0,05 – 0,3 ml flokulačního činidla. V jednotlivých měřených parametrech docházelo buď k minimálním rozdílům, které mohou být způsobeny celou řadou okolností. Mezi něž patří například:

- Různá homogenita prostředí
- Způsob míchání
- Disperze prostředí
- Teplota

V dalším případě došlo i k rozdílu větším, ale z celkového hlediska opět nemajícím žádný vliv na výsledek. Mezi takovéto případy patří hodnota pH u dávky 0,05 ml. Při měření stanovení optimální dávky flokulačního činidla byla hodnota pH 7,02. Při následném ověření optimální dávky byla hodnota pH větší o 0,55 (pH = 7,57). Při ostatních dávkách byla změna pH jednotlivých vzorků v prvním a druhém měření rozdílná jen o setiny nebo maximálně o 2 desetiny (kromě dávky 0,05 ml).

Množství trojmocného hliníku se jak v prvním, tak i ve druhém měření pohybuje mezi hodnotami 0,05 až 0,2 mg/l. Tato hodnota je pro nás vyhovující dle zákona č.61/2003 sb. a jeho novel. To samé lze konstatovat vzhledem k množství Cl^- ve vzorcích. Jeho hodnota se pohybovala okolo 1 mg/l jak v prvním stanovovacím, tak i druhém ověřovacím měření. Hodnota CHSK_{Mn} byla v obou případech v podstatě totožná. U všech vzorků do hodnoty 0,3 ml flokulačního činidla se pohybovala v řádech jednotek, maximálně jedné desítky mg/l.

Pokud jde o hledisko vizuální kvality vzorku výsledky v prvním a druhém měření byly prakticky identické. Při hodnotách dávky flokulantu 0,05 až 0,2 ml docházelo k rychlému vyčeření vody a také ke klesání vytvořených vloček vlivem gravitace ke dnu nádoby. Od hodnoty dávky 0,25 až po 0,3 ml

se stalo, že se jednak zvyšovala velikost vloček, ale zároveň s tím se postupně také zvyšoval zákal vzorku. Při hodnotách dávky 0,35 ml a výše sedimentující vločky přestávaly vznikat a postupně se zvyšoval zákal vzorku. Tento vizuální jev je také patrný z tab. „stanovení optimální dávky“.

Zvyšování zákalu a netvoření sedimentujících vloček je spojitý jev. V případě, že se vločky neshlukují a zůstávají rozptýleny ve vzorku, dochází i ke zvyšování zákalu. Vliv na to, že jednotlivé částice nesesedimentují povahy zůstávají oddělené má „zeta potenciál“.

Vzorek	Dávka	pH	X	Absorbance	Zákal	KNK _{4,5}	ZNK _{4,5}	Al ³⁺	Cl ⁻	VL	RL	CHSK _{Mn}	Poznámka
	Flokor 1,2 A	[-]	[μS/cm]	[-]	[ZF]	[mmol/l]	[mmol/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	
	[mg/l]												
1	0,05	7,57	202	0,155	17,67	0,85	0,15	0,05	0,565	138	162	3,78	Rychle vyčeřená voda, všechen sediment dole.
2	0,1	7,12	202	0,073	8,41	0,72	0,12	0,1	0,72	140	132	4,06	Rychle vyčeřená voda, všechen sediment dole.
3	0,15	6,99	202	0,084	9,61	0,68	0,13	0,05	0,765	138	140	5,81	Rychle vyčeřená voda, všechen sediment dole. Tvorba větších flokulů.
4	0,2	6,92	205	0,063	7,22	0,79	0,16	0,1	0,865	148	132	4,11	Rychle vyčeřená voda, všechen sediment dole. Tvorba větších flokulů.
5	0,25	6,74	208	0,03	3,55	0,57	0,16	0,1	0,995	160	148	11,01	Větší flokuly a postupné zvyšování zákalu
6	0,3	6,59	213	0,804	91,33	0,52	0,21	0,05	1,2	376	148	4,27	Větší flokuly a postupné zvyšování zákalu
7	0,35	6,67	207	1,067	121,2	0,55	0,3	0,1	1,275			4,24	Postupné zvyšování zákalu
8	0,4	6,43	216	3,18	361,1								Postupné zvyšování zákalu

Tabulka 6 Chemický rozbor vody s Flokorem 1,2A pro ověření optimální dávky

5.2. Síran hlinitý – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

Je to chemická anorganická sloučenina. Vhodná především k úpravě pitné vody, vody pro plovárny, užitkové vody a k čištění komunálních a průmyslových odpadních vod. Další možnosti využití jsou v papírenství a stavebním průmyslu.

Dávkování síranu hlinitého je závislé především na kvalitě surové vody a také na zvoleném technologickém procesu. Běžně se pohybuje dávka v rozmezí 0,1 až 10 mg/l.

Pro skladování se využívají nádrže z plastické hmoty, tanky z polyesterového sklolaminátu nebo pogumované oceli. Kovy jako hliník, měď nebo nerezová ocel při kontaktu se síranem hlinitým korodují. [30]

Chemické složení síranu hlinitého:

pH	Hliník H_2SO_4 [%]	Al_2O_3 [%]	Nerozpustný zbytek [%]
min. 1,00	Min.0,2	Min.7,60	0,005

Tabulka 7 Chemické složení síranu hlinitého

Fyzikální vlastnosti síranu hlinitého: [29]

Skupenství	Pevné, bílá barva
Zápach	Bez zápachu
Hustota (20°C)	Minimálně 1,720 g/cm ³
Rozpustnost (20°C)	Minimálně 36,4 g ve 100 ml
Hořlavost	Nehořlavý
Bod tání	86,5°C

Tabulka 8 Fyzikální vlastnosti síranu hlinitého

5.2.1. Stanovení optimální dávky

Pro stanovení optimální dávky nebo spíše v základu ověření jestli flokulant síran hlinitý bude dostatečně vhodný jsme použili jeho dvou procentní roztok.

Při laboratorním zkoušení jednotlivých dávek jsme zaznamenávali tyto jednotlivé hodnoty: pH, Absorbance, Zákal, Povrchové napětí a množství síranů.

Za jednotlivé dávky flokulantu jsme zvolily 1,2,3,4 a 5 ml síranu hlinitého.

Zákal u všech měřených dávek se pohyboval mezi 24 až 51 ZF, což naznačuje, že tento flokulant stlačuje elektrickou dvojvrstvu jednotlivých částecek poměrně výrazně a tím dochází k relativně účinné koagulaci a tím k odstranění nežádoucích látek ze vzorku. Druhou stránkou věci je ovlivnění pH vlivem přídavku flokulantu. Jelikož tento flokulant obsahuje ionty síranů dochází k tomu, že pH roztoku se zvyšující dávkou klesá. Tento faktor se projevil také v našem případě. Při dávka 1 ml bylo pH 6,89 a se zvětšující se dávkou flokulantu se snižovalo pH až na 4,95 při dávce 5 ml.

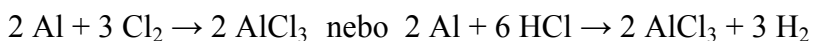
Posledním avšak nezanedbatelným faktorem je množství síranů obsažených ve vzorku. I zde platí, že při zvyšování dávek dochází ke zvyšování množství síranů ve vzorku. Nutno ovšem podotknout, že všechny naměřené hodnoty síranů se pohybovaly pod limitní hodnotou, kterou nám udává nařízení vlády č.61/2003 sb..

Dávka v [ml]	pH [-]	X [mS/cm]	Zákal [ZF]	Absorbance [-]	SO ₄ ²⁻ [mg/l]
1	6,89	215	24	0,21	41
2	6,61	203	37,46	0,329	50
3	6,01	207	45,13	0,397	89
4	5,51	213	51,18	0,45	63
5	4,95	225	46,33	0,407	69

Tabulka 9 Chemické složení vody s přidavkem síranu hlinitého

5.3. Chlorid hlinitý – $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Je anorganická chemická sloučenina, která se vyrábí exotermickou reakcí kovového hliníku s chlorem nebo chlorovodíkem, při teplotě 600 až 700 °C. Reakce probíhá dle následujících rovnic:



Tento druh flokulačního činidla je vhodný zejména pro úpravu pitné vody, vody pro plovárny, užitkové vody a k čištění průmyslových a komunálních odpadních vod. Dalšími oblastmi využití je papírenský průmysl.

Dávkování chloridu hlinitého je závislé především na kvalitě surové vody a také na zvoleném technologickém procesu. Běžně se pohybuje dávka v rozmezí 0,1 až 10 mg/l.

Skladování je nutné v suchém a chladném místě. Skladování v nádržích z legované oceli. Neskladovat spolu s alkalickými látkami, silnými oxidačními vlastnostmi. [31]

Chemické složení chloridu hlinitého:

pH	Hliník Al [%]	AlCl_3 [%]	Cl^- [%]
min. 1,00	6,00	31,00	max. 23,00

Tabulka 10 Chemické složení chloridu hlinitého

Fyzikální vlastnosti chloridu hlinitého: [32]

Skupenství	Kapalina, bílé až nažloutlé barvy
Zápach	Bez zápachu
Hustota (20°C)	Minimálně 1,300 g/cm ³
Rozpustnost (20°C)	Neomezená
Hořlavost	Nehořlavý
Bod tuhnutí	-20°C

Tabulka 11 Fyzikální vlastnosti chloridu hlinitého

5.3.1. Stanovení optimální dávky

Pro laboratorní ověření účinnosti flokulantu Chloridu hlinitého jsme používali vzorek, který byl směsí 10 g sušiny kalu a 1 litru pitné vody z vodovodního řadu. Použitý flokulant byl připraven jako pěti procentní roztok.

Jak můžeme vidět v tabulce níže, použili jsme dávky od 0,05 ml až po 0,4 ml. Měřili jsme jak velikost hodnoty pH, tak i velikost povrchového napětí vzorku. Veškeré naměřené hodnoty můžeme považovat za vyhovující. Kdy hodnota pH kolísala v rozmezí od 7,17 po 7,76. Povrchové napětí se měnilo s hodnot 192 až po 205 mS/cm.

Druhou otázkou je vizuální kvalita vzorku. U všech dávek flokulantu byla kvalita vzorků špatná, tvořil se velký zákal a také sedimentace byla špatná. Z tohoto důvodu nebylo prováděno měření dalších chemických hodnot.

Za výjimku by se v tomto případě dala označit dávka 0,4 ml flokulantu, zde kromě chemických parametrů byl vhodný i vizuální stav vzorku. Mínusem této dávky bylo, že tohoto výsledku bylo dosaženo až po delším časovém období (20 minut). Tento časový úsek je z kinetických vlastností provozu taktéž nevyhovující.

Dávka v ml	pH	X [mS/cm]
0,05	7,76	197
0,1	7,6	193
0,15	7,65	193
0,2	7,66	192
0,4	7,17	205

Tabulka 12 Chemické složení vody s přidavkem chloridu hlinitého

5.4. PAX 18

Celým názvem je PAX 18 Polyaluminiumchlorid. Toto flokulační činidlo obsahuje taky velmi malé množství těžkých kovů.

Jeho využití je především k úpravě málo mineralizovaných vod s obsahem huminových látek. Dále pak v papírenství a při úpravě bazénových vod.

Jeho výhodou je také to, že vlastní koagulace probíhá ve srovnání s běžnými koagulanty rychleji, kdy i za nízkých teplot dochází ke vzniku velkých a dobře separovatelných vloček.

Pro skladování se využívají nádrže z plastické hmoty, tanky z polyesterového sklolaminátu nebo pogumované oceli. Kovy jako hliník, měď nebo nerezová ocel při kontaktu s PAX 18 korodují.

Velikost dávky uvádí výrobce na 0,01 až 0,1 ml/l. Maximální povolená dávka je 0,2 ml/l surové vody. [33]

Chemické složení PAX 18:

pH	Hliník Al [%]	Al ₂ O ₃ [%]	Cl ⁻ [%]	Bazicita	Fe ^{tot} [%]
min. 1,00	9,00	17,50	max. 23	min. 43,00	<0,10

Tabulka 13 Chemické složení PAX 18

Fyzikální vlastnosti PAX 18: [34]

Skupenství	Kapalina, čiré až nažloutlé barvy
Zápach	Bez zápachu
Hustota (20°C)	Minimálně 1,360 g/cm ³
Hodnota pH	1
Bod varu	Cca 103°C
Bod tání/ tuhnutí	-18°C

Tabulka 14 Fyzikální vlastnosti PAX 18

5.4.1. Stanovení optimální dávky

U flokulantu PAX 18 jsme využili menší dávky. Jejich hodnota se pohybovala od 0,0025 ml až po 0,2 ml. Měřené veličiny pro chemickou analýzu vzorku byly pH, povrchové napětí, absorbance, zákal a množství Cl^- , protože tento druh flokulantu se zhruba z 23 % z Cl^- skládá.

Hodnoty pH jsou pro naše účely vyhovující, až na dávky 0,1, 0,15 a 0,2 ml flokulantu. U těchto zmíněných dávek docházelo k poklesu hodnoty pH pod 6. Pod touto hodnotou se Al (což je další významná složka tohoto flokulantu) začne vylučovat do jiné formy a tím se tato dávka stává pro nás nevhodnou. Tato vlastnost se dá očekávat také u Flokoru 1,2A, kde je způsob vázání hliníku v molekule velmi podobné. Naopak u flokulantu chloridu hlinitého je vázání hliníku v molekule odlišné a při poklesu pod hodnotu $\text{pH}=6$ k tomuto jevu nedochází.

S těmito dávkami dochází také ke zvýšení velikosti zákalu nad hranici 40, která byla mezní pro daný měřicí přístroj. I velikost povrchového napětí začala při těchto dávkách výrazně vzrůstat. Z těchto důvodů jsme také upustily od měření posledních 2 hodnot (absorbance a Cl^-), protože jsme usoudili, že dané dávky jsou nevhodné.

Zaměřili jsme se na zbylé dávky u kterých byly velikosti pH, zákalu a povrchového napětí vyhovující a provedli měření absorbance a Cl^- . Mezi zákalem a absorbancí platí lineární závislost. Dalo se tedy očekávat, že i výsledky měření absorbance budou v pořádku. Výsledky měření nám dali za pravdu, kdy hodnoty absorbance se pochybovaly mezi nízkými hodnotami okolo 0,1.

Množství chloridů v těchto vzorcích byly v rozmezí od 21 až po 31 mg/l. Můžeme tedy i zde konstatovat, že tyto naměřené hodnoty jsou vyhovující a vhodné z hlediska povoleného chemického složení vody.

Vizuální kvalita vzorků byla obdobná jako u flokulatu chloridu hlinitého. I zde bylo potřeba k dosažení těchto výsledků u zákalu a absorbance delší časová doba (okolo 10 minut). Tento výsledek taktéž nevyhovuje kinetickým požadavkům našeho provozu. Lze proto flokulant PAX 18 označit, za daných podmínek, které byly nastaveny, jako nevyhovující.

Dávka v ml	pH	X [mS/cm]	Zákal [ZF]	Absorbance [-]	Cl ⁻ [mg/l]
0,0025	6,67	202			
0,005	6,87	195			
0,02	7,03	202	15,297	0,132	21,62
0,03	6,81	200	16,137	0,14	26,94
0,04	6,66	198	14,319	0,124	27,29
0,05	6,48	203	10,235	0,088	31,37
0,1	5,98	221	>40		
0,15	4,98	250	> 40		
0,2	4,47	296	> 40		

Tabulka 15 Chemické složení vody s přidavkem PAX 18

5.4.2. Měření viskozity

Měření viskozity bylo prováděno z důvodu vyšší hustoty samotného PAX 18 a naší obavy, že i nízké dávky, které jsme použili by mohly negativně ovlivnit provoz zařízení. Při zvýšení viskozity by mohlo docházet k postupnému zanášení příváděcích trubek flokulačního činidla, protože dávkování flokulantu není kontinuální.

Výsledky měření však naše obavy nenaplnily. Měřená viskozita u všech dávek se pohybovala okolo 1 mPa/s. Tato hodnota je zhruba srovnatelná s viskozitou vody a tudíž by k ucpávání flokulantu na stěnách trub nemělo docházet.

	Měření 1		Měření 2		Měření 3	
	Viskozita [mPa/s]	Teplota [°C]	Viskozita [mPa/s]	Teplota [°C]	Viskozita [mPa/s]	Teplota [°C]
0,02	0,94	22,6	0,93	22,5	0,94	22,5
0,03	0,94	22,7	0,95	22,5	0,96	22,6
0,04	0,95	22,6	0,95	22,6	0,96	22,6
0,05	0,96	22,6	0,96	22,6	0,97	22,5

Tabulka 16 Výsledky měření viskozity vody s přidavkem PAX 18

5.5. PRAESTOL

Flokulanty řady PRAESTOL jsou polyelektrolyty vhodné pro systémy na úpravu a čištění vod, zahušťování kalů na komunálních čistírnách, ve vodárenství, v papírenství a jiném průmyslu. Při hrubém předčištění se flokulanty PRAESTOL používají pro zlepšení sedimentace a v čištění odpadních vod pro sedimentaci a odvodnění kalu. Výrobní proces umožňuje vyrábět široké spektrum těchto polyakrylamidových flokulantů o různé molekulární váze a o požadované hustotě náboje, což zahrnuje kationové, aniontové i neiontové produkty.

Chemické složení PRAESTOL: Kopolymer akrylamidu a akrylátu sodného.

Fyzikální vlastnosti PRAESTOLU:

Skupenství (20°C)	Pevná látka - prášek
Zápach	Bez zápachu
Barva	Bílá
Vzhled roztoku	Čirý až mírně opalescentní
Nerozpustný zbytek v %	0 až 3
Sušina v %	85 až 100

Tabulka 17 Fyzikální vlastnosti PRAESTOLU

PRAESTOL se dodává ve formě prášku, a to buď v pytlích po 25 kg nebo ve vacích o hmotnosti 500 kg.

Pokud se roztok vyrábí v jednotlivých dávkách, potom se nádoba, ve které provádíme rozpouštění, naplní vodou do 1/3 objemu a zapne se míchadlo. Potom se přidá flokulant PRAESTOL buď pomocí rozpouštěcí nálevky, nebo v namočeném stavu. Nato se nádoba naplní tak, abychom dosáhli správné koncentrace zásobního roztoku, tj. 0,3 – 1 % v závislosti na typu flokulantu PRAESTOL. Čas potřebný pro rozpouštění je 30 až 60 minut, podle produktu. Zásobní roztok se poté ředí na 0,05 až 0,3 % dávkovací roztok.

Dávka roztoku flokulantu je závislá především na kvalitě surové vody a technologii úpravy nebo čištění. Dávka se stanoví na základě laboratorních testů. K určení optimální dávky je třeba provozní aplikace flokulantu.

Produkt je možné skladovat v neotevřených obalech na suchém místě po dobu několika let. Zásobní roztok má skladovací dobu přibližně 3 týdny, dávkovací roztok asi 48 hodin. [35]

5.5.1. Stanovení optimální dávky a měření viskozity

Pro stanovení optimální dávky flokulantu Praestol jsme navrhli dávky od 0,05 ml přes 0,1 , 0,5 a 0,75 až po dávku 1 ml. Toto flokulační činidlo bylo pro naše účely připraveno jako 0,2% roztok.

Jako základní chemické veličiny byly pozorovány hodnoty pH, povrchové napětí, zákal a absorbance. K tomu měření jsme přidaly ještě měření viskozity roztoku. Tak jako flokulant PAX 18, tak i Praestol má poměrně vysokou hustotu. Proto i zde vzniklo podezření na možnost postupného usazování tohoto roztoku flokulantu v trubním systému, který tento roztok dopravuje do směšovacích nádrží.

Co se týče chemického rozboru:

- pH – veškeré naměřené hodnoty u všech dávek byly vyhovující a pohybovaly se, s minimálními odchylkami, okolo pH=7,6.
- Povrchové napětí – bylo taktéž vyhovující. Jeho hodnota byla vesměs zhruba 190 mS/cm. Tyto hodnoty jsou vyhovující. Za zmínku snad stojí jen to, že Praestol snižoval toto povrchové napětí nejvíce ze všech zkoušených prostředků na odstranění nečistot z vod.
- Zákal – jeho hodnoty byly velmi příznivé. Dávky 0,05 a 0,1 byla na rozhraní 40. Při přidání vyšší testované dávky (0,5 a výše) docházelo ještě k jeho docela výraznému snížení až na hodnotu okolo 10.
- Absorbance – jak již bylo zmíněno výše. Zákal a absorbance spolu úzce souvisí a proto i její hodnoty byly pozitivní a vyhovující. Obecně lze říci, že hodnoty absorbance kopírovaly hodnoty zákalu ve smyslu, že když klesala hodnota zákalu klesala i hodnota absorbance.

Druhým hodnotícím bodem je vizuální kvalita vzorků. Tady nutno říci, že tato kvalita u všech vzorků byla velmi dobrá. Tvořily se velké flokuly, které dobře sedimentovaly a relativně rychle se vytvářely. Čímž nebyl porušen požadavek na kinetické podmínky provozu. Tento stav věci se dal odhadnout a tušit již při získání hodnot zákalu a absorbance. I v tomto případě platí určitá podobnost mezi ním a vizuální kvalitou vzorku.

Poslední část měření byla zaměřena na měření viskozity jednotlivých vzorků z důvodů výše popsaných. Z výsledků vyplývá, že všechny naměřené hodnoty se pohybovaly velmi blízko

hodnotě 1 MPa/s. Toto číslo nevypovídá o nijak výrazných vizkozních vlastnostech flokulačního roztoku a podle laboratorních testů se zdá být vyhovujícím. Další podrobnosti a vhodnost nebo nevhodnost daného flokulačního činidla by nám řekly další testy a hlavně poloprovozní zkoušky.

Dávka	Měření 1		Měření 2		Měření 3		pH	X [mS/cm]	Zákal [ZF]	Absorbance [-]
	Viskozita [mPa/s]	Teplota [°C]	Viskozita [mPa/s]	Teplota [°C]	Viskozita [mPa/s]	Teplota [°C]				
0,05	0,95	22,8	0,96	22,7	0,96	22,7	7,63	196	42,83	0,376
0,1	0,97	22	0,98	21,9	0,99	21,9	7,67	189	36,53	0,321
0,5	1,01	21	1,01	20,9	1,01	20,9	7,64	199	9,38	0,082
0,75	1,01	21,1	1,02	21	1,02	21,1	7,67	189	10,83	0,094
1	1	21,2	1,01	21,1	1,01	21,1	7,64	190	12,09	0,105

Tabulka 18 Chemické složení vody s přidavkem PRAESTOLU společně s měřením viskozity

5.6. Ověření optimální dávky při změně reakční doby

Změnou reakční doby je myšlena změna časové délky po kterou byl náš vzorek míchán. Vybrali jsme 3 různé časové délky (30s, 5 minut a 10 minut) a v každé z nich jsme měřili zákal a absorbanci. Tento druh testu jsme zkoušeli na 3 flokulačních činidlech a to: Flokor 1,2A (0,05 ml), PAX 18 (0,5 ml) a PRAESTOL (0,5 ml).

Tyto 3 časové délky jsme zkoumali 2 rozdílnými způsoby míchání:

- Míchání vrtulovým míchadlem

Zákal u Flokoru a PAXu se pohyboval mezi 120 až 145 ZF a výrazně se neměnil s měnící se délkou míchání. Naproti tomu zákal u PRAESTOLU byl po 30 sekundách asi 49 ZF a následně klesl až k 31 ZF. Z těchto výsledků vyplývá, že vločky vytvořené pomocí flokulačního činidla PRAESTOL jsou nestabilnější a vločky se vlivem proudu vody zpětně nerozpadají.

- Systém „Hlava Pata“

I v systému „Hlava Pata“ se zákal u flokulačních činidel Flokor a PAXu pohyboval v okolí hodnoty 155 ZF a výrazněji se neměnil při různých časech. Kvalitnější výsledky vykazoval opět PRAESTOL, kdy na začátku měření byla hodnota zákalu 31 ZF a posléze klesla až na 9 ZF. To opět ukazuje na to, že flokulační činidlo PRAESTOL vytváří velmi stabilní vločky, u nichž ani výrazně míchání nezpůsobuje snížení této stability.

a) Kinetický systém stálého míchání

t	Flokor 1,2 A (0,05 ml)		PAX 18 (0,05 ml)		PRAESTOL (0,5 ml)	
	Zákal [ZF]	Absorbance [-]	Zákal [ZF]	Absorbance [-]	Zákal [ZF]	Absorbance [-]
30 s	120,53	1,061	145,45	1,280	48,62	0,427
5 minut	118,03	1,039	147,75	1,301	38,05	0,334
10 minut	118,84	1,046	148,25	1,305	31,30	0,275

Tabulka 19 Kinetický systém stálého míchání

b) Kinetický systém „Hlava pata“

t	Flokor 1,2 A (0,05 ml)		PAX 18 (0,05 ml)		PRAESTOL (0,5 ml)	
	Zákal [ZF]	Absorbance [-]	Zákal [ZF]	Absorbance [-]	Zákal [ZF]	Absorbance [-]
30 s	154,61	1,361	155,63	1,370	31,72	0,278
5 minut	149,19	1,313	155,73	1,371	19,79	0,173
10 minut	154,94	1,355	161,93	1,426	9,07	0,079

Tabulka 20 Kinetický systém „Hlava pata“

6. Vyhodnocení získaných dat

Naším úkolem bylo z dat, které jsme obdrželi laboratorním měřením získat nebo lépe určit to flokulační činidlo, které by pro daný proces odstranění zbytků uhlí z prací vody bylo nevhodnější. Tuto vhodnost si musíme představit ve více faktorech. Jedním z nich je výsledné chemické složení vody do které bylo flokulační činidlo dodáno. Dalším pak vizuální kvalita vody, která úzce souvisí s rychlostí sedimentace pevných částic nebo odolností již vytvořených vloček proti zpětnému rozbití v důsledků změny kinetických vlastností soustavy. V neposlední řadě je důležité také hledisko ekonomické. Nejedná se zde jenom o jednotkovou cenu flokulačního činidla, ale také náročnost skladování nebo nároky na přípravu. Při kompletním posuzování této problematiky je tedy mít na zřetel všechny z výše uvedených parametrů. Poté nejlepším výsledným řešením problému může být jenom optimalizace kombinace všech těchto parametrů.

Jako zkušební flokulační činidla byly použity:

- Flokor 1,2A
- Síran hlinitý
- Chlorid hlinitý
- PAX 18
- Praestol

U Flokoru 1,2A nám jako vhodné, při prvním měření, vycházely dávky 0,05 – 0,4 ml, při kroku 0,05 ml. Při následném ověřovacím měření byly shledány jako vhodné dávky 0,05 – 0,3 ml. Z hlediska chemického složení vyhovují všechny uvedené dávky. Vizuální kvalita byla taktéž u všech dávek vyhovující. Zde se dá podotknout, že tato vizuální kvalita je nejvyšší při dávce 0,05 ml a od této hodnoty se zhoršuje. Zeta potenciál byl nejvhodnější také při dávce 0,05, kde se jeho hodnota blížila izoelektrickému bodu. Posledním hlediskem bylo hledisko ekonomické. Z tohoto pohledu je také nejvhodnější dávka 0,05 ml. Souhrně tedy můžeme konstatovat, že jako nejvhodnější dávka Flokoru 1,2A je dávka 0,05 ml.

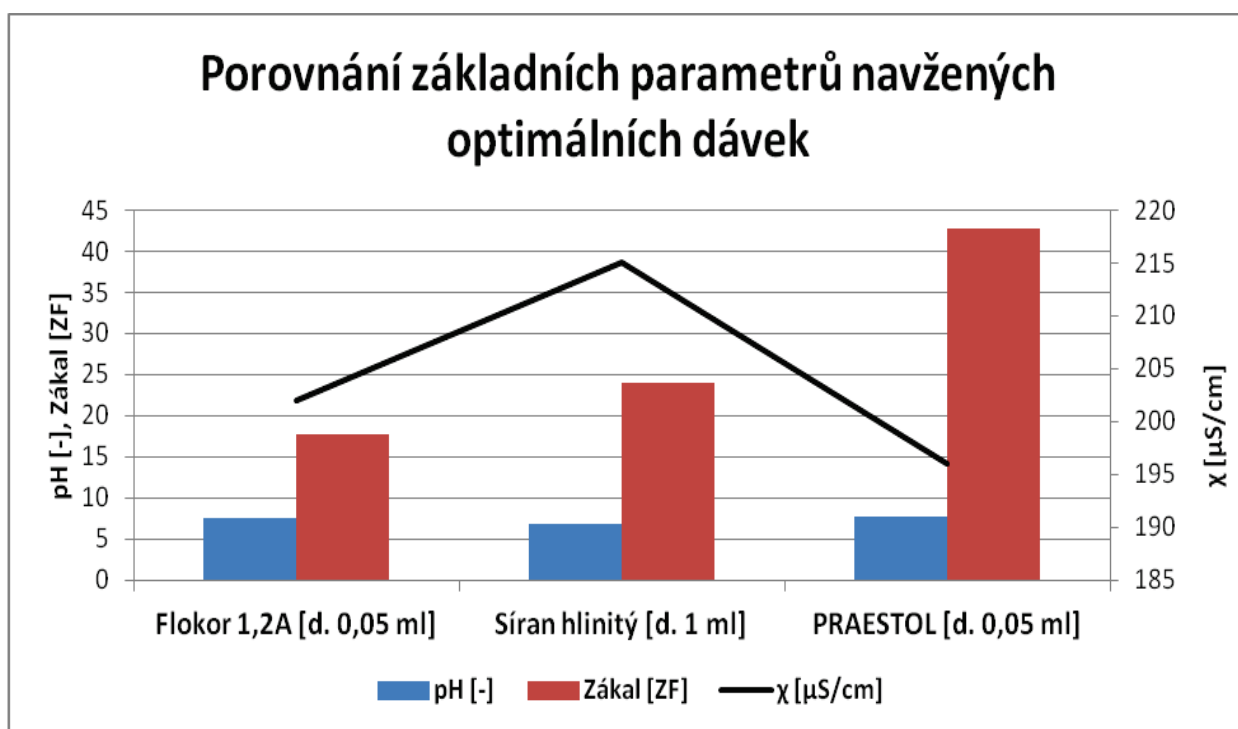
Voda po použití flokulantu síranu hlinitého vykazovala dobré chemické vlastnosti, až na dávku 5 ml, kde pH bylo pod vyhláškou stanovenou mezí. Množství síranů vykazuje přímou úměru, kdy při zvyšování dávky se zvyšuje i množství síranů. Vizuální kvalita byla i zde velmi dobrá. Pro ekonomický chod procesu je opět nejvýhodnější dávka 1 ml.

Flokulanty Chlorid hlinitý a PAX 18 jsou sice z chemického hlediska na dobré úrovni, ale vizuální kvalita je zde nevhodná. Z toho vyplývá, že ani jeden z uvedených flokulantů není vhodný pro užívání v praktickém procesu.

Posledním z řady zkoušených flokulačních činidel byl Praestol. Ten byl opět z pohledu chemických vlastností shledán jako vhodný. Vizuální stav byl zase velmi dobrý u všech velikostí dávek. Jako výhodu tohoto flokulantu, lze zařadit jeho velmi dobré vizuální výsledky při různé změně kinetiky procesu. To z Praestolu činí mnohem flexibilněji využitelný prostředek, který je schopen pracovat v širším spektru provozních podmínek. Nevýhodou je vyšší ekonomická náročnost tohoto činidla. Jeho cena je podstatně dražší než cena Flokoru 1,2A.

Po širším rozboru výsledků můžeme říci, že jako nejvhodnější lze označit tyto 3 flokulační činidla:

- Flokor 1,2A při dávce 0,05 ml
- Síran hlinitý při dávce 1 ml
- Praestol při dávce 0,05 ml



Tabulka 7 Porovnání základních parametrů navržených optimálních dávek flokulačních činidel

Při srovnání těchto 3 flokulačních činidel můžeme říci, že Flokor 1,2A nám dává velmi dobré výsledky při malé použité dávce a tím i při zajímavých ekonomických nárocích. Síran hlinitý nám dává také

dobré výsledky, ale za použití 20-ti násobně vyšší dávce než u Flokoru 1,2A a Praestolu. Další nevýhodou je zbytečné zvyšování množství síranů ve vodě. S vyšší dávkou souvisí i vyšší ekonomická náročnost procesu. Poslední v řadě byl Praestol, který nám dává velmi dobré výsledky a to i při výrazné změně kinetických podmínek. Jeho dávka je totožná s dávkou Flokoru 1,2A avšak cena Praestolu je vyšší než cena Flokoru 1,2A.

Jako resumé lze říci, že nejvhodnější k použití je buď Flokor 1,2A nebo Praestol. Konečné rozhodnutí musí být bezesporu ověřeno poloprovozní zkouškou. Je totiž nesmírně důležité jsi uvědomit a v praxi ověřit, co je pro nás důležitější. A to jestli nižší cena flokulantu při potlačení možnosti rozsahu kinetických podmínek, což by značilo na použití Flokoru 1,2A. A nebo je pro nás důležitější vyšší využitelnost činidla při různých změnách kinetických podmínek procesu, ovšem za cenu zvýšených ekonomických nákladů. Poté by bylo vhodnější použít flokulační činidlo pod názvem Praestol.

6. Závěr

Zaměření a cíl mé diplomové práce byl *Výzkum separace flotačních hlušín v procesu úpravy černého uhlí*. K výzkumu tohoto problému nám posloužila jak teoretická část tohoto dokumentu, která nás seznámila z principy flokulace, jednotlivými druhy flokulantů atd., tak především praktická část ve které jsme provedli řadu měření, jak chemických vlastností vzorků po použití flokulantu, viskozity, tak i vizuální kvality vzorku. Zejména chemické vlastnosti vzorků a jejich vizuální kvalita má zásadní vliv na správný výběr nejvhodnějšího flokulačního činidla z celé řady takto zkoušených činidel.

Ze všech naměřených a zapsaných výsledků můžeme tedy určit nejvhodnější flokulační činidlo, které lze použít pro separaci flotačních hlušín z procesu úpravy uhlí.

Z tohoto pohledu můžeme konstatovat, že co se týče konečné kvality vzorku byly jako nejvhodnější flokulační činidla vyhodnoceny Flokor 1,2A a Praestol. Oba zmíněné flokulanty bylo nejúčinnější i ekonomicky nejvýhodnější použít při dávce 0,05 ml. Třetí místo na pomyslném žebříčku námi testovaných flokulačních činidel byl vyhodnocen Síran hlinitý, a to při dávce 1 ml. Všechny zatím uvedené flokulační činidla splňovaly veškeré naše předem stanovené podmínky. Poslední dva druhy flokulačních činidel, které jsme testovali již nesplňovaly všechny tyto určené podmínky. Jak Chlorid hlinitý, tak i PAX 18 nesplnily podmínku vizuální kvality vzorku. Kdy nedocházelo k dostatečně rychlé flokulaci mikročástic ve větší aglomery. Ani sedimentace, která následuje bezprostředně po shlukování do větších částic neměla požadovanou sedimentační rychlost.

Dané měření možnosti a účinnosti separace flotačních hlušín bylo prováděno, dle mého názoru, v dostatečném rozsahu. Avšak stále se jedná pouze o výsledky teoretického měření, které bylo prováděno v laboratorním prostředí. Pro zvýšení šance naleznutí toho opravdu co možná nejvhodnějšího flokulačního prostředku by bylo nanejvýš vhodné rozšířit testovanou řadu flokulačních činidel. Obzvláště zajímavé by bylo toto rozšíření o flokulační činidla podobného typu jako Praestol, které fungovalo velmi dobře. To jest o syntetické makromolekulární flokulační činidla, ať už neionogenní nebo ionogenní. Kdyby dalším požadavkem byla nižší cena těchto syntetických makromolekulárních flokulačního činidla oproti Praestolu, současně se zachováním podobné kvality výsledků separace flotačních hlušín. Tímto způsobem bychom mohli dostat kvalitnější přehled a výsledek o účinnosti širšího spectra flokulačních činidel.

Diplomová práce prezentuje znalosti nabyté v rámci projektu Institut čistých technologií těžby a užití energetických surovin, reg. č. CZ.1.05/2.1.00/03.0082 podporovaného Operačním programem Výzkum a vývoj pro Inovace, financovaného ze strukturálních fondů EU a ze státního rozpočtu ČR.

Seznam literatury

- [1] GOLD V., LOENING L., McNAUGHT A., SEHMI P.: Compendium of Chemical Terminology, London: Blackwell Scientific Publications, 1987
- [2] HIEMENZ P.C.: Principles of Colloids and Surface Chemistry, New York: Marcel Dekker, INC. 1986
- [3] HUBBARD A.T.: Encyclopedia of Surface and Colloidal Science: CRC Press
- [4] BINNIE C., KIMBER M.: Basic Water Treatment, 4.edition, London: Published by Thomas Telford Limited, 2009
- [5] BRATBY J.: Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment, 2.edition, London: IWA Publication, 2006
- [6] UACG [on-line]. 2012 [cit. 2012-10-13]. Dostupné z WWW: www.uacg.bgfilebankatt_1846.pdf
- [7] MATHUR S., SINGH P., MOUDGIL B.M.: Advances in Selective Flocculation Technology for Solid-Solid Separation, Int. J. Miner Process 58 (2000), str. 201-222
- [8] YI-FAN WU, WEN LIU, NAI-YUN GAO, TAO TAO: A Study of Titanium Sulfate Flocculation for Water Treatment, Water Research 45 (2011), str. 3704 - 3711
- [9] BOURKE N., GERRY C., O'LEARY G.: Water Treatment Manual, Wexford: Environmental Protect Agency, 2002
- [10] BARTOVSKÁ L., ŠIŠKOVÁ M. [on-line]. 2012 [cit. 2012-10-17]. Dostupné z WWW: vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/agregace.html
- [11] New World Resources [on-line]. 2012 [cit. 2012-10-26]. Dostupné z WWW: www.newworldresources.eu/cs/udrzitelnost/zivotni-prostredi/odpady
- [12] HLAVATÁ M., BARTUSEK S., ČABLÍK V.: Odpady z těžby a úpravy černého uhlí [on-line]. 2012 [cit. 2012-10-26]. Dostupné z WWW: www.odpadoveforum.cz/2010/52010.pdf
- [13] HORÁKOVÁ M., Analytika vody. Praha: VŠCHT 2007
- [14] ČSN ISO 5667-6. Odběr vzorků – část 6: Návod pro odběr vzorků z řek a potoků, Praha: Český normalizační institut
- [15] ŠEBESTOVÁ P.: Odběr vzorků z vodních nádrží, řek a potoků [on-line]. 2012 [cit. 2012-10-26]. Dostupné z WWW: rccv.vsb.cz/mostech/voda/data/odber%20vzorku%20povrchove%20vody.pdf
- [16] KOPLÍK R. [on-line]. 2012 [cit. 2012-10-27]. Dostupné z WWW: web.vscht.cz/koplikr/částB1.pdf
- [17] POSPÍŠIL M. [on-line]. 2012 [cit. 2012-10-29]. Dostupné z WWW: www.pospisilovi.net/diplomka/index_studenti.php?page/studenti/metody_mereni_zakalu
- [18] Maturita z fyziky [on-line]. 2012 [cit. 2012-11-13]. Dostupné z WWW: www.maturita-z-fyziky.cz/search/brown%C5%AFv%C3%9A%20pohyb.html
- [19] STRNADOVÁ N., JANDA V.: Technologie vody I., 2.vydání, Vydavatelství VŠCHT Praha 1992. ISBN 80-7080-165-4

- [20] NOVÁČEK J.: Technologie úpravy uhlí. Ostrava: VŠB-TUO 2000. ISBN 70-8078-764-3
- [21] NOVÁČEK J.: Pomocné procesy II. Ostrava: VŠB-TUO, 1988
- [22] NOVÁČEK J.: Vývoj technologie a techniky úpravy uhlí v OKR od roku 1970. Ostrava: VŠB-TUO, 1997, ISBN 80-707-8501-2
- [23] Operational Control of Coagulation and Filtration Processes, 3.editions, Denver: American Water Works Association, ISBN 978-158-3218-013
- [24] BALCÁREK J., GOEBEL A., ŠMEJKAL Z., DUBÁNEK L.: Stanovení distribuce velikosti částic oxidu titaničitého, CHEM listy 92, 1998, str. 912 - 916
- [25] FEČKO P.: Netradiční způsoby úpravy černouhelných kalů. Ostrava: VŠB-TUO, 2001, ISBN 80-707-8921-2
- [26] KMEŤ S.: Flotácia, Bratislava: Alfa, 1982
- [27] LA MER V.K., HEALY T.W.: The Role of Filtration in Investigating Flocculation and re-dispersions of Colloidal Dispersions. J. Phys. Chem, 67, 2417
- [28] ARNOLD K., STEWARD M.: Surface Production Operations: Equipment Selection, Modelling and Process Simulation, 3.edition, Houston: GPP, ISBN 97-8075-0678-5371
- [29] Kemwater Prochemie [online]. 2013 [cit. 2013-01-19]. Dostupné z WWW: www.prochemie.cz/chem/tech-list-als-siran-hlivity-tekuty.pdf
- [30] Kemwater Prochemie [online]. 2013 [cit. 2013-01-19]. Dostupné z WWW: www.prochemie.cz/chem/bez-list-siran-hlivity.pdf
- [31] Kemwater Prochemie [online]. 2013 [cit. 2013-01-24]. Dostupné z WWW: <http://www.prochemie.cz/chem/bez-list-chlorid-hlivity.pdf>
- [32] Kemwater Prochemie [online]. 2013 [cit. 2013-01-24]. Dostupné z WWW: <http://www.prochemie.cz/chem/tech-list-chlorid-hlivity.pdf>
- [33] Kemwater Prochemie [online]. 2013 [cit. 2013-01-28]. Dostupné z WWW: <http://www.prochemie.cz/chem/tech-list-pax-18-polyaluminiumchlorid.pdf>
- [34] Kemwater Prochemie [online]. 2013 [cit. 2013-01-28]. Dostupné z WWW: <http://www.prochemie.cz/chem/bez-list-pax-18-polyaluminiumchlorid.pdf>
- [35] Klecany [online]. 2013 [cit. 2013-02-02]. Dostupné z WWW: http://www.klecany.cz/filestorage/DRASTA%20EIA%20HOSPODARSTVI/Priloha%20I.25%20-%20PRAESTOL_2515_-_BL_REACH.pdf

- [36]** MALÝ J., MALÁ J.: Chemie a Technologie vody, 1.vydání, Vydavatelství NOEL 2000 Brno 1996. ISBN 80-86020-13-4

Seznam obrázků

Obrázek 1 Nárazy molekul disperzního prostředí do koloidní částice.....	10
Obrázek 2 Technologický postup odstranění nečistot z vody v procesu flokulace	11
Obrázek 3 Rozdělení flokulačních činidel	15
Obrázek 4 Celková produkce hlušiny a flotační hlušiny	25

Seznam tabulek

Tabulka 1 Přehled flokulačních činidel a jejich základní charakteristika	19
Tabulka 2 Výsledky laboratorního měření vzorku dle metodik 0., 1., 2.	29
Tabulka 3 Chemické složení Flokoru 1,2A.....	31
Tabulka 4 Fyzikální vlastnosti Flokoru 1,2A	31
Tabulka 5 Chemický rozbor vody s Flokorem 1,2A pro stanovení optimální dávky	33
Tabulka 6 Chemický rozbor vody s Flokorem 1,2A pro ověření optimální dávky	37
Tabulka 7 Chemické slžení síranu hlinitého	38
Tabulka 8 Fyzikální vlastnosti síranu hlinitého.....	38
Tabulka 9 Chemické složení vody s přídavkem síranu hlinitého	40
Tabulka 10 Chemické složení chloridu hlinitého.....	41
Tabulka 11 Fyzikální vlastnosti chloridu hlinitého	41
Tabulka 12 Chemické složení vody s přídavkem chloridu hlinitého	42
Tabulka 13 Chemické složení PAX 18	43
Tabulka 14 Fyzikální vlastnosti PAX 18.....	43
Tabulka 15 Chemické složení vody s přídavkem PAX 18.....	45
Tabulka 16 Výsledky měření viskozity vody s přídavkem PAX 18	46
Tabulka 17 Fyzikální vlastnosti PRAESTOLU	47

Tabulka 18 Chemické složení vody s přídavkem PRAESTOLU společně s měřením viskozity	50
Tabulka 19 Kinetický systém stálého míchání.....	52
Tabulka 20 Kinetický systém “Hlava-Pata”	52
Tabulka 21 Porovnání základních parametrů navržených optimálních dávek flokulačních činidel.....	54